



# Contribution à l'étude des films minces SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> nanostructurés destinés à des empilements antireflets

Jeremie Sauget

## ► To cite this version:

Jeremie Sauget. Contribution à l'étude des films minces SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> nanostructurés destinés à des empilements antireflets. Matériaux. Université de Franche-Comté, 2014. Français. NNT : 2014BESA2057 . tel-01293929

**HAL Id: tel-01293929**

**<https://theses.hal.science/tel-01293929>**

Submitted on 1 Apr 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# SPIM

## Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques  
UNIVERSITÉ DE FRANCHE-COMTÉ

**Contribution à l'étude des films minces de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$   
nanostructurés destinés à des empilements  
multicouches antireflets**

■ Jérémie SAUGET



**UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE**

**ECOLE DOCTORALE SPIM**

Thèse en vue de l'obtention du grade de docteur en

**SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE FILMS MINCES  $\text{SiO}_x\text{N}_y$   
NANOSTRUCTURES DESTINES A DES EMPLIMENTS MULTICOUCHES  
ANTIREFLETS**

Présentée et soutenue publiquement le 16 décembre 2014 par

**Jérémie SAUGET**

Devant le jury constitué de :

TRISTANT Pascal, Professeur des Universités, Université de Limoges (Président)

ABADIAS Grégory, Professeur des Universités, Université de Poitiers (Rapporteur)

JOUAN Pierre-Yves, Professeur des Universités, Université de Nantes (Rapporteur)

LINTYMER Jan, Docteur, COMADUR (Examineur)

DUVERGER Eric, Maître de Conférences HDR, Université de Franche-Comté (Co-directeur de thèse)

MARTIN Nicolas, Professeur des Universités, ENSMM (Directeur de thèse)

ROUSSELOT Christophe, Maître de Conférences, Université de Franche-Comté (Co-directeur de thèse)

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du Département MN2S, équipe MINAMAS de l'Institut FEMTO-ST de Montbéliard. Il a pu être effectué grâce au soutien financier du Pays de Montbéliard agglomération.*

*Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur Nicolas MARTIN, Professeur des Universités à l'ENSMM pour l'encadrement fourni tout au long de mon master et de ma thèse et mes co-directeurs Monsieur Christophe ROUSSELOT, Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté et Monsieur Eric DUVERGER, Maître de Conférences HDR à l'Université de Franche-Comté pour l'encadrement fourni tout au long de ma thèse.*

*Je tiens à leurs présenter mes sincères remerciements pour le temps qu'ils ont su me consacrer, pour leurs conseils, leur aide, leur soutien et leurs encouragements constants.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Pascal TRISTANT, Professeur des Universités à l'Université de Limoges pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie Monsieur Grégory ABADIAS, Professeur des Universités à l'Université de Poitiers et Monsieur Pierre-Yves JOUAN, Professeur des Universités à l'Université de Nantes pour avoir accepté d'assumer le rôle de rapporteurs.*

*Et je remercie également Monsieur Jan LINTYMER, Docteur de l'Université de Franche-Comté, Cadre de COMADUR SA à Le Locle pour avoir accepté d'examiner ce travail en faisant partie du jury. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma gratitude pour leur participation au jury.*

*Je tiens à remercier Monsieur Hervé MEILLAT, PDG de l'entreprise Christian Dalloz Sunoptics pour m'avoir permis de réaliser un avenant doctorant conseil dans son entreprise et ainsi m'avoir permis d'avoir une vision de la recherche dans le milieu industriel.*

*Je remercie l'ensemble de l'équipe du Mésocentre de Besançon pour m'avoir permis de réaliser une quantité non négligeable de simulations sur leur plateforme de calcul.*

*Je remercie également Monsieur Denis LAGADRILLERE, Chargé d'études à ENSAM de CLUNY pour avoir réalisé les analyses EDS, Monsieur Mohammad ARAB POUR YAZDI, Ingénieur de recherche au sein de IRTES-LERMPs et Monsieur Roland SALUT, Ingénieur de recherche au sein de la centrale de technologie MIMENTO de FEMTO-ST pour avoir réalisé des analyses MEB. Ainsi que Monsieur ROTHLSBERGER et Monsieur GIRARDIN du service commun département mécanique de FEMTO-ST pour avoir réalisé le dispositif GLAD. Qu'ils trouvent tous ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire, étudiants et permanents, qui m'ont aidé à intégrer le monde de la recherche scientifique.*

*Il me tient aussi à cœur de remercier mes amis (ma deuxième famille : frangin, père, mère, beau-père et tous ceux qui n'ont pas eu un lien de parenté :D) ainsi que tous mes amis airsofteurs pour tous les bons moments passés ensemble.*

*Je n'oublie pas non plus de remercier chaleureusement ma famille, mes parents ainsi que mes frères, belle-sœur et nièce qui m'ont toujours soutenu et aidé.*

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>- 1 -</b>
<b>Chapitre I : Procédés d'élaboration &amp; techniques d'analyses.....</b>	<b>- 3 -</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>- 3 -</b>
1. Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) .....	- 4 -
1.1. La pulvérisation cathodique.....	- 4 -
1.2. La pulvérisation en conditions réactives.....	- 8 -
1.3. La pulvérisation par la technique GLAD.....	- 9 -
2. Dispositif expérimental .....	- 11 -
2.1. L'équipement de pulvérisation : AC450.....	- 11 -
2.2. Les conditions de pulvérisation .....	- 12 -
2.3. La préparation des substrats.....	- 13 -
2.4. Dispositif RGPP.....	- 13 -
2.5. Dispositif GLAD .....	- 16 -
3. Descriptif des techniques d'analyses .....	- 18 -
3.1. Composition chimique.....	- 18 -
3.2. Morphologie .....	- 19 -
3.3. Mesures optiques .....	- 20 -
4. Logiciel de simulation.....	- 24 -
4.1. Logiciel VASP.....	- 24 -
4.2. Logiciel Essential Macleod.....	- 26 -
<b>Conclusion .....</b>	<b>- 28 -</b>
<b>Chapitre II : Etude de films minces de SiN<sub>y</sub> .....</b>	<b>- 29 -</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>- 29 -</b>
1. Etude bibliographique du nitrure de silicium.....	- 30 -
2. Elaboration et caractérisation des films SiN <sub>y</sub> en mode conventionnel .....	- 31 -
2.1. Etude des débits de gaz.....	- 31 -
2.2. Etude de la tension BIAS.....	- 37 -
2.3. Etude de l'épaisseur .....	- 40 -
3. Elaboration et caractérisation des films SiN <sub>y</sub> en mode gaz pulsé.....	- 42 -
3.1. Procédés d'élaboration RGPP.....	- 43 -

3.2. Etude du débit maximum d'azote ( $Q_{N_2, \max}$ ).....	- 43 -
3.3. Etude du temps d'injection d'azote ( $t_{ON}$ ).....	- 48 -
3.4. Comparaison des différentes séries RGPP .....	- 54 -
4. Elaboration et caractérisation des films $SiN_y$ par la technique GLAD .....	- 56 -
4.1. Procédés d'élaboration.....	- 56 -
4.2. Morphologie, composition et propriétés optiques .....	- 58 -
5. Simulations numériques.....	- 62 -
5.1. Simulations des structures $Si_3N_4$ .....	- 63 -
5.2. Loi des mélanges .....	- 81 -
<b>Conclusion .....</b>	<b>- 87 -</b>
<b>Chapitre III : Etude de films minces de <math>SiO_x</math> .....</b>	<b>- 89 -</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>- 89 -</b>
1. Etude bibliographique des films minces de $SiO_2$ .....	- 90 -
2. Elaboration et caractérisation des films $SiO_x$ en mode conventionnel .....	- 91 -
2.1. Procédés d'élaboration.....	- 91 -
2.2. Composition, morphologie et propriétés optiques.....	- 93 -
3. Elaboration et caractérisation des films $SiO_x$ en mode gaz pulsé.....	- 95 -
3.1. Procédés d'élaboration.....	- 95 -
3.2. Composition et propriétés optiques .....	- 97 -
4. Elaboration et caractérisation des films $SiO_x$ par la technique GLAD .....	- 100 -
4.1. Procédés d'élaboration.....	- 100 -
4.2. Vitesse de dépôt, composition, morphologie et propriétés optiques .....	- 101 -
5. Comparaison des différents procédés et simulations .....	- 106 -
5.1. Comparaison des différents procédés de pulvérisation du $SiO_x$ .....	- 107 -
5.2. Simulations des structures $SiO_2$ .....	- 107 -
<b>Conclusion .....</b>	<b>- 111 -</b>
<b>Chapitre IV : Etude de multicouches antireflets de <math>SiN_y/SiO_x</math> .....</b>	<b>- 113 -</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>- 113 -</b>
1. Etude bibliographique des multicouches antireflets .....	- 114 -
1.1. Multicouches.....	- 114 -
1.2. Propriétés optiques d'un substrat transparent.....	- 114 -
1.3. Revêtement antireflet.....	- 115 -
1.4. Empilements multicouches antireflets .....	- 116 -
2. Comparaison des monocouches $SiN_y$ et $SiO_x$ simulées et expérimentales.....	- 118 -
2.1. Logiciel Essential Macleod.....	- 118 -

2.2.	Etude des substrats.....	- 119 -
2.3.	Etude des monocouches de SiN <sub>y</sub> sur quartz .....	- 121 -
2.4.	Etude des monocouches de SiO <sub>x</sub> sur saphir et quartz.....	- 123 -
3.	Etude de multicouches antireflets suivant différents procédés de pulvérisation .....	- 125 -
3.1.	Etude par procédé CP .....	- 127 -
3.2.	Etude par procédé RGPP .....	- 132 -
3.3.	Etude par procédé GLAD .....	- 135 -
3.4.	Etude par procédés GLAD & RGPP .....	- 138 -
3.5.	Comparaison des différents procédés de pulvérisation .....	- 140 -
4.	Etude de multicouches à propriétés antireflets sur différents substrats .....	- 144 -
4.1.	Sur un substrat transparent.....	- 144 -
4.2.	Sur des substrats non transparents .....	- 148 -
4.3.	Comparaison des différents substrats .....	- 150 -
<b>Conclusion .....</b>		<b>- 153 -</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>		<b>- 154 -</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>		<b>- 158 -</b>



## Introduction générale

Depuis quelques années, les films de type Si-O-N obtenus par des procédés physiques de dépôt en phase vapeur suscitent un intérêt particulier dans le domaine des matériaux destinés à la fabrication de dispositifs microélectroniques [1,2], optiques [3–7] ou MEMS [8,9]. Les dispositifs optiques modernes nécessitent de plus en plus l'ajout de couches minces permettant une meilleure transmission des ondes électromagnétiques dans un domaine particulier (revêtements antireflets), la transmission ou la réflexion de certaines longueurs d'onde (filtres), ou encore des couches hautement réfléchissantes.

De plus, les revêtements antireflets suscitent un intérêt important dans de nombreux secteurs industriels comme la lunetterie, les verres de montres de l'horlogerie haute gamme et la téléphonie (écran). Généralement les moyens utilisés pour réduire ou éliminer les reflets de ces systèmes optiques consistent à empiler sur plusieurs centaines de nanomètres, des films minces d'indice de réfraction et d'épaisseur variables jusqu'à obtenir l'atténuation désirée des réflexions de lumière dans le domaine du visible. L'idée est que la lumière réfléchiée par l'objet résulte de la superposition de la lumière renvoyée sur le devant et l'arrière de la couche antireflet. La couche antireflet est conçue de telle sorte que cette superposition soit destructive. De cette façon, il est possible de minimiser la perte de lumière par reflet.

Parmi les nombreux matériaux transparents utilisés, il ressort que les oxydes et certains fluorures sont les plus intéressants car leur gamme d'indices de réfraction permet de nombreuses possibilités d'empilements. Parmi eux, on trouve  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10–12].

Récemment, d'autres matériaux, comme les nitrures de silicium, ont fait leur apparition dans les empilements des systèmes antireflets et en particulier en alternance avec son homologue oxyde. Ce type d'empilement  $\text{SiN}_y/\text{SiO}_x$  donne des résultats satisfaisants avec des pourcentages de réflexion dans le visible inférieurs à 4 % pour des épaisseurs variables de plusieurs dizaines de nanomètres. Néanmoins, ces empilements  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  sont difficiles à contrôler en raison de la réactivité différente du silicium vis-à-vis de l'azote et de l'oxygène. Ainsi, la composition et l'indice de réfraction de chaque couche du système (Si-O/Si-N) ne sont pas constants et varient de manière non contrôlée lors de chaque alternance du procédé de pulvérisation réactive. Ces empilements de matériaux nitrurés et oxydés présentent par conséquent un potentiel sérieux pour ces applications dès lors que les procédés d'élaboration de ces empilements en film mince par pulvérisation réactive seront maîtrisés de manière reproductible.

Lors de ma thèse, j'ai obtenu un avenant doctorant conseil qui m'a permis de réaliser une expertise dans l'entreprise Christian Dalloz Sunoptics à Saint-Claude dans le jura, pendant une durée de 32 jours. L'objectif a été de caractériser optiquement les couches minces de  $\text{ZrO}_2$ , de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et de  $\text{SiO}_2$  élaborées dans l'entreprise par évaporation en mode réactif ou non, pour rechercher de nouveaux empilements multicouches susceptibles de produire de nouvelles couleurs, des antireflets

et d'autres effets (mat, nacré...). Cet avenant m'a donné l'occasion d'avoir une vision du travail du point de vue industriel et de travailler sur un sujet en concordance avec mes travaux de thèse. Il m'a aussi permis d'avoir accès à un logiciel de simulation industriel permettant la conception de multicouches à propriétés optiques sélectives (Macleod).

Le but de mon travail de recherche a été d'une part, de contrôler le procédé d'élaboration des couches minces de nitrure et d'oxyde de silicium par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible de silicium ; et d'autre part, de déterminer les caractéristiques structurelles et optiques de ces couches minces pour réaliser des multicouches à propriétés antireflets dans le visible.

Ce mémoire se décompose de la manière suivante.

Le premier chapitre a pour objectif de décrire le procédé général de dépôt employé au cours de cette étude (la pulvérisation cathodique magnétron en mode radiofréquence en conditions réactives), les différents procédés de pulvérisation utilisés (conventionnel (CP), gaz pulsé (RGPP) et inclinaison du substrat (GLAD)), les différentes techniques de caractérisation des films élaborés et les logiciels de simulations utilisés.

Le deuxième chapitre présente l'élaboration et de la caractérisation des films de nitrure de silicium suivant les trois procédés de pulvérisation cathodique. Le but, pour les films de nitrure, sera d'obtenir l'indice de réfraction le plus élevé possible tout en gardant cette couche la plus transparente possible dans le visible. Des simulations numériques avec les logiciels WIEN2K et VASP sur les propriétés fondamentales des structures du nitrure de silicium seront effectuées pour essayer de mieux appréhender les propriétés de ces films.

Le troisième chapitre est destiné à exposer les principaux résultats de la caractérisation des films minces d'oxyde de silicium élaborés en pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives suivant les trois procédés de pulvérisation. L'objectif pour les films d'oxyde sera d'avoir l'indice de réfraction le plus faible possible dans les longueurs d'onde du visible. De même que pour les films de nitrure, des simulations théoriques seront réalisées.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'élaboration et à la caractérisation des multicouches antireflets  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  dans le visible. La conception de ces empilements sera réalisée grâce au logiciel de simulation Essentiel Macleod en utilisant les films minces de nitrure et d'oxyde de silicium possédant les meilleures propriétés optiques des chapitres précédents.

La conclusion générale permet de résumer les résultats essentiels des ces travaux ainsi que les perspectives envisagées.

# **CHAPITRE I : PROCEDES D'ELABORATION & TECHNIQUES D'ANALYSES**

## **Introduction**

Le but de ce chapitre est de présenter les différents procédés d'élaboration et techniques d'analyses utilisés lors de cette thèse. Il existe plusieurs manières d'élaborer des films minces. Les techniques de dépôts en phase vapeur se répartissent en deux grandes familles qui regroupent plusieurs méthodes :

- les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD),
- les dépôts physiques en phase vapeur (PVD).

Cette étude sera uniquement focalisée sur les techniques PVD. La première partie présentera donc le principe d'élaboration des dépôts PVD et plus particulièrement, la méthode utilisée lors de notre étude : la pulvérisation cathodique. Puis, les différents dispositifs expérimentaux seront explicités. Ensuite, les différentes techniques de caractérisation employées pour étudier les structures et les propriétés optiques des films de nitrure et d'oxyde de silicium seront décrites. Au final, la présentation des deux logiciels de simulation utilisés sera effectuée.

# 1. Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur regroupés sous le nom « PVD » qui vient de l'anglais « Physical Vapour Deposition » permettent de réaliser un revêtement sous pression réduite. La particularité de ces dépôts est de produire de la vapeur par un phénomène purement physique. Toutes ces techniques reposent sur un même principe dont le processus peut être décrit par trois étapes fondamentales :

- la vaporisation des espèces à déposer,
- le transport de ces espèces jusqu'au substrat au sein d'une atmosphère résiduelle réactive ou non réactive,
- la condensation de ces espèces et la croissance du dépôt.

En général, les différentes techniques PVD sont classées selon trois grandes catégories :

- la pulvérisation cathodique (sputtering),
- l'évaporation,
- le dépôt ionique (ion plating).

## 1.1. La pulvérisation cathodique

Observée par Grove en 1852 [13], c'est seulement en 1877 que Wright [14] a proposé l'utilisation de la pulvérisation cathodique pour effectuer des dépôts métalliques en couches minces. Les progrès et les améliorations dans les technologies du vide, de la mécanique et de l'électronique font que cette technique trouve indéniablement sa place aussi bien dans le milieu industriel que dans le domaine de la recherche.

### 1.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique repose sur le principe de l'éjection de matière par l'impact de particules (ions en général) sur le matériau que l'on veut déposer appelé "cible". Cette technique consiste à obtenir de la vapeur sous l'effet du choc entre des ions et le matériau à déposer. Si les ions lors du choc sont suffisamment énergétiques, des atomes (région II, figure 1.1) sont arrachés et propulsés dans l'enceinte (région I, figure 1.1). Le matériau de la cible, en phase solide à l'origine, passe instantanément en phase gazeuse par un procédé purement mécanique. Le nuage de matière ainsi créé se déplace dans l'enceinte jusqu'à atteindre une surface où il peut se condenser (parois, éléments de l'enceinte et substrat).

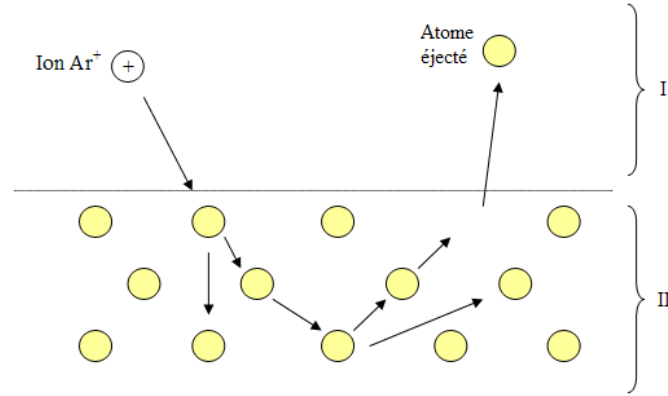


Figure 1.1 : Collisions entre un ion argon et la surface à pulvériser provoquant l'éjection d'un atome [15].

Le principe de base de la pulvérisation cathodique à diode DC (direct current) est d'appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes, dans une enceinte sous une faible pression partielle d'argon, permettant de créer un plasma (cf. figure 1.2). Le gaz argon est un gaz chimiquement neutre permettant de ne pas réagir avec les matériaux pulvérisés. Le matériau à pulvériser (cible) est placé sur la cathode et le porte substrat constitue l'anode. Sachant qu'un gaz se trouvant entre deux électrodes contient toujours quelques électrons libres, lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les électrodes, ces électrons vont être accélérés. Ce sont ces électrons qui vont s'entrechoquer avec les atomes d'argon créant ainsi un plasma contenant des ions  $\text{Ar}^+$ . Ces ions sont attirés par la cathode (cible polarisée négativement) qui, par leur impact, vont provoquer l'expulsion des atomes et des électrons de la cible. Les particules expulsées de la cible vont alors se déplacer dans l'enceinte puis se condenser sur l'ensemble de ses parois, et plus particulièrement, sur le substrat situé en face de la cathode créant ainsi une couche de matériau.

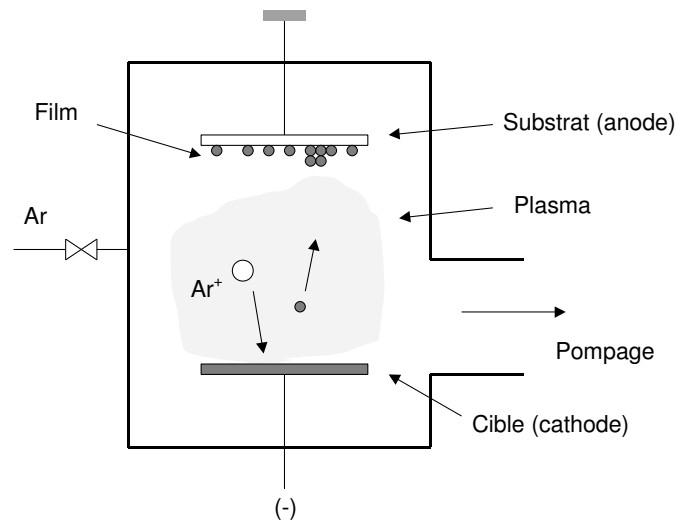


Figure 1.2 : Schéma de principe d'un système de pulvérisation diode DC [15].

### 1.1.2. Pulvérisation cathodique radiofréquence

C'est une technique semblable au système diode DC mais dans ce cas, une tension alternative est appliquée entre les deux électrodes (Figure 1.3). Cette méthode est ainsi utilisée lorsque l'on a à pulvériser des matériaux non-conducteurs. En effet, dans un système diode DC, les charges électriques apportées sur la cible par les ions ne peuvent s'écouler lorsqu'on pulvérise un diélectrique. La fréquence du signal utilisé en mode radiofréquence (RF) est de 13,56 MHz. Lors de l'alternance négative du signal, les ions sont attirés vers la cathode (cible). Au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leur tour vers la cible, neutralisant ainsi la charge positive sur la cible qui est apparue au cours de la précédente alternance.

A des fréquences supérieures au MHz, les ions du plasma, du fait de leur masse élevée, deviennent suffisamment immobiles pour que l'on puisse négliger le bombardement ionique des électrodes. Si l'électrode est couplée au générateur à travers une capacité montée en série, un potentiel négatif pulsé va se développer sur l'électrode dont la valeur moyenne va tendre rapidement vers une valeur constante appelée "tension d'autopolarisation".

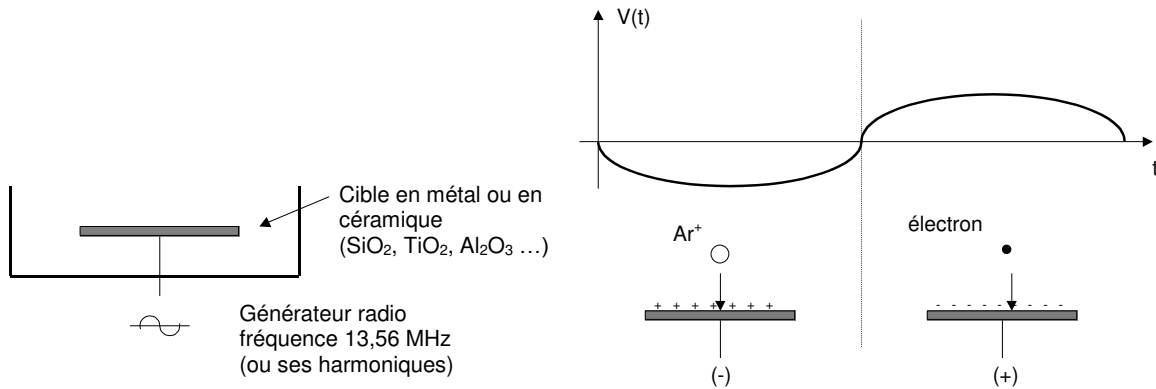


Figure 1.3 : Schéma de principe de la pulvérisation diode RF [16].

Du fait de l'utilisation d'une tension alternative, la vitesse de dépôt se trouve diminuée d'environ un facteur deux par rapport au système diode DC. Afin d'augmenter cette vitesse de dépôt, des améliorations technologiques ont été apportées aux systèmes de pulvérisation notamment l'effet magnétron.

### 1.1.3. Effet magnétron

L'idée d'origine du système magnétron était d'augmenter la vitesse de dépôt des systèmes classiques diode DC et diode RF. Ce perfectionnement consiste à combiner un champ magnétique intense (plusieurs centaines de Gauss) perpendiculairement au champ électrique entre les deux électrodes. Ce champ magnétique (en général produit par des aimants permanents) est parallèle à la cathode et par conséquent, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser un atome ou une molécule de gaz au voisinage de la cathode (Figure 1.4).

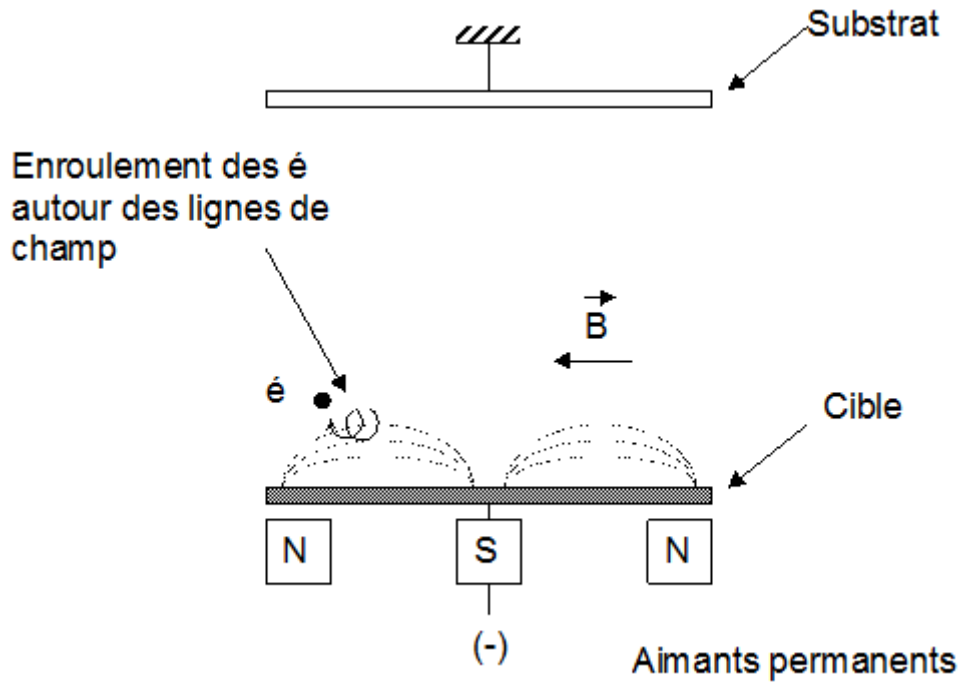


Figure 1.4 : Schéma de principe de l'effet magnétron [16].

Ce système magnétron a ainsi deux conséquences importantes. La première est une augmentation de la vitesse de dépôt. L'augmentation du nombre d'ions présents à proximité de la cathode entraîne une augmentation importante du bombardement ionique de la cible. La vitesse de dépôt peut être multipliée par 50. La seconde est un abaissement de la pression limite inférieure d'entretien de la décharge. L'augmentation de l'efficacité d'ionisation des électrons due à l'utilisation d'un champ magnétique permet de maintenir la décharge luminescente à des pressions beaucoup plus basses que sans champ magnétique. Ceci a comme autre avantage d'améliorer la pureté des couches. Malheureusement, l'usure de la cible n'est pas homogène puisqu'elle suit les lignes de champ du magnétron. On constate donc une usure très faible au centre et sur les bords de la cible alors que le long de l'anneau intérieur, elle sera fortement usée.

#### 1.1.4. Effet de la polarisation du substrat (BIAS)

Cet effet consiste à appliquer une tension négative (quelques centaines de volts, correspondant à la tension de polarisation ou tension BIAS) sur le substrat au cours du dépôt. En polarisant négativement le substrat, les ions positifs du plasma sont donc accélérés et viennent bombarder le dépôt. Cette polarisation permet, entre autre, de diminuer la contamination de la couche en cours de croissance et de modifier sa structure et sa morphologie. Les paramètres importants de la pulvérisation BIAS sont l'énergie des ions, noté  $\langle E_{X+} \rangle$ , et le rapport du flux d'ions Ar sur le flux d'atomes "  $\Phi_{X+}/\Phi_M$  " arrivant sur le dépôt. Selon l'ordre de grandeur de ces deux paramètres, différents phénomènes peuvent être observés (Figure 1.5).

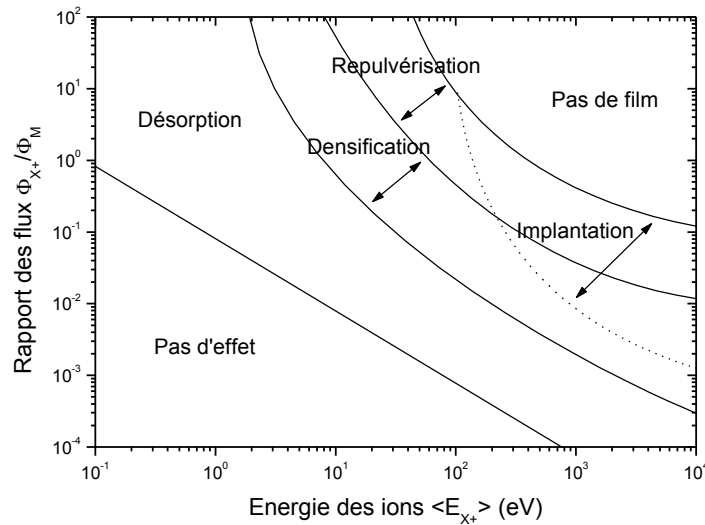


Figure 1.5 : Influence de l'énergie des ions et du rapport des flux d'atomes et d'ions sur les caractéristiques de couches préparées par pulvérisation BIAS [17].

Aucun effet n'est observé lorsque le rapport des flux et l'énergie des ions sont trop faibles alors que des phénomènes de désorption, de densification et de re-pulvérisation des films sont obtenus lorsque ces deux paramètres augmentent. Les limites de chaque phénomène dépendent du matériau déposé ainsi que de la nature des ions. En augmentant encore les valeurs de ces deux paramètres, on assiste alors à l'implantation des ions (contamination de la couche par piégeage) voire à la re-pulvérisation complète du film.

## 1.2. La pulvérisation en conditions réactives

La pulvérisation en conditions réactives consiste à remplacer partiellement ou en totalité le gaz neutre par un gaz chimiquement actif dans le plasma de pulvérisation. Ce gaz réactif dépend du matériau que l'on désire déposer à partir de la cible utilisée. Par exemple, on utilise les gaz  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $B_2H_6$  [18–21] pour former respectivement des nitrures, des oxydes, des carbures, des borures, et des mélanges de gaz comme  $O_2/N_2$  pour former des oxynitrures [22–25]. Les électrons du plasma jouent alors un rôle important dans la dissociation, l'excitation et l'ionisation de ces gaz. Les espèces neutres, ainsi créées, réagissent avec les vapeurs métalliques provenant de la pulvérisation de la cible et viennent former le dépôt. Les espèces ioniques sont accélérées dans la gaine cathodique en fonction de la nature de leur charge. Elles peuvent se neutraliser à la surface de la cible ou s'incorporer dans le dépôt. Elles peuvent réagir avec la cible, ce qui entraîne la formation d'un composé et modifie le processus de pulvérisation. Les principaux inconvénients de cette pulvérisation réactive sont [16,26,27] :

- la possibilité de réaction chimique indésirable et difficile à contrôler lors du processus de pulvérisation (vaporisation, transport et condensation),



- la diminution de la vitesse de dépôt en raison de la contamination de la cible par le gaz réactif,
- l'évolution non linéaire du processus de pulvérisation qui provoque l'apparition d'une hystérèses.

### 1.3. La pulvérisation par la technique GLAD

La technique GLAD, qui signifie GLancing Angle Deposition [28–30] (littéralement “à angle de dépôt rasant”) repose sur le contrôle de la position relative entre la source de vapeur et le substrat dans la configuration où le flux de vapeur incident est directif. Lorsque les atomes atteignent le substrat, ils s'agglomèrent pour former des germes de croissance selon les processus présentés précédemment. Cependant, avec l'augmentation de la taille de ces germes, un autre processus domine : le phénomène d'ombrage à l'échelle atomique (Figure 1.6).

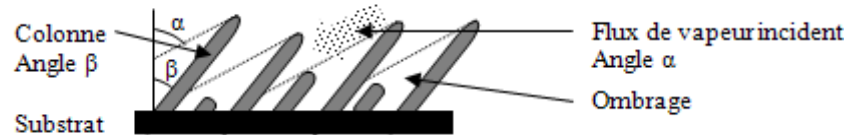


Figure 1.6 : Phénomène d'ombrage avec compétition de croissance des colonnes sous un flux de vapeur incident [15].

Le flux de vapeur incident est intercepté par les aspérités et crée des zones exemptes de particules. Dans le cas d'une croissance colonnaire, on assiste à une compétition entre les structures aux premiers stades du dépôt. Un certain nombre de colonnes ne reçoivent plus d'atomes et leur croissance s'arrête. Une des conséquences majeures de l'effet d'ombrage est la diminution de la densité des films.

Le système général de la technique GLAD repose sur l'orientation dans l'espace du substrat alors que la source reste fixe. Le centre du substrat est généralement aligné avec le centre de la source ce qui permet de contrôler facilement l'orientation. Deux rotations sont possibles (Figure 1.7).

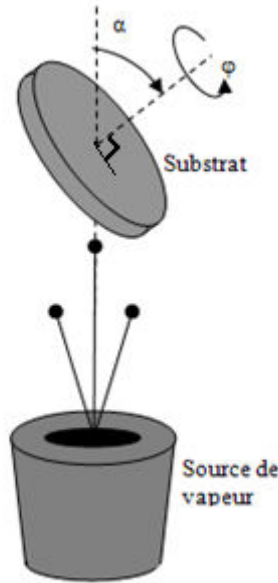


Figure 1.7 : Schéma de principe de la technique GLAD [15].

L'angle de rotation  $\alpha$  dans le plan de la normale peut prendre des valeurs comprises entre  $-90$  et  $90^\circ$ . Il correspond en première approximation, à l'angle d'incidence des atomes. Le substrat possède aussi une rotation  $\varphi$  autour de son axe normal. Cet angle prend des valeurs comprises entre  $0$  et  $360^\circ$  dans les deux sens de rotation (horaire et trigonométrique). Il correspond à l'angle azimutal qui, s'il ne modifie pas directement la position du substrat par rapport à la source, permet de contrôler l'aspect tridimensionnel des architectures. L'effet d'ombrage, la diffusion de surface, ainsi que la répartition angulaire des atomes dans le flux, conduit les colonnes à croître selon un angle  $\beta$ , par rapport à la normale du substrat, différent de l'angle  $\alpha$  d'incidence (cf. figure 1.6). Nieuwenhuizen et Haanstra [31] établiront une règle empirique reliant ces deux angles, connue sous le nom de « règle des tangentes » :

$$\tan(\beta) = \frac{\tan(\alpha)}{2} \quad (\text{I-1})$$

Cependant, cette première règle n'est validée par l'expérience que pour des angles d'incidence  $\alpha$  inférieurs à  $50-60^\circ$  [32]. Par la suite, à partir de considérations géométriques bidimensionnelles, Tait et al. [33] proposent une loi plus pertinente :

$$\beta = \alpha - \sin^{-1}\left(\frac{1 - \cos(\alpha)}{2}\right) \quad (\text{I-2})$$

De nombreux paramètres expérimentaux conduisent à des désaccords avec ces relations. La pression de travail, la contamination de surface, la diffusion des atomes, la vitesse de dépôt, la température, la nature des matériaux ou encore la polarisation du substrat en cours de dépôt sont autant de facteurs agissant sur la structure de la couche [15].

## 2. Dispositif expérimental

### 2.1. L'équipement de pulvérisation : AC450

Le système de pulvérisation cathodique utilisé lors de cette étude est représenté schématiquement dans la figure 1.8. L'installation est un bâti de pulvérisation d'Alliance Concept AC 450. Le volume de l'enceinte est d'environ 70 L. Il est constitué d'un groupe de pompage, d'un sas de chargement, de plusieurs cathodes, d'un canon à ions, d'une arrivée de gaz et d'un porte-substrat.

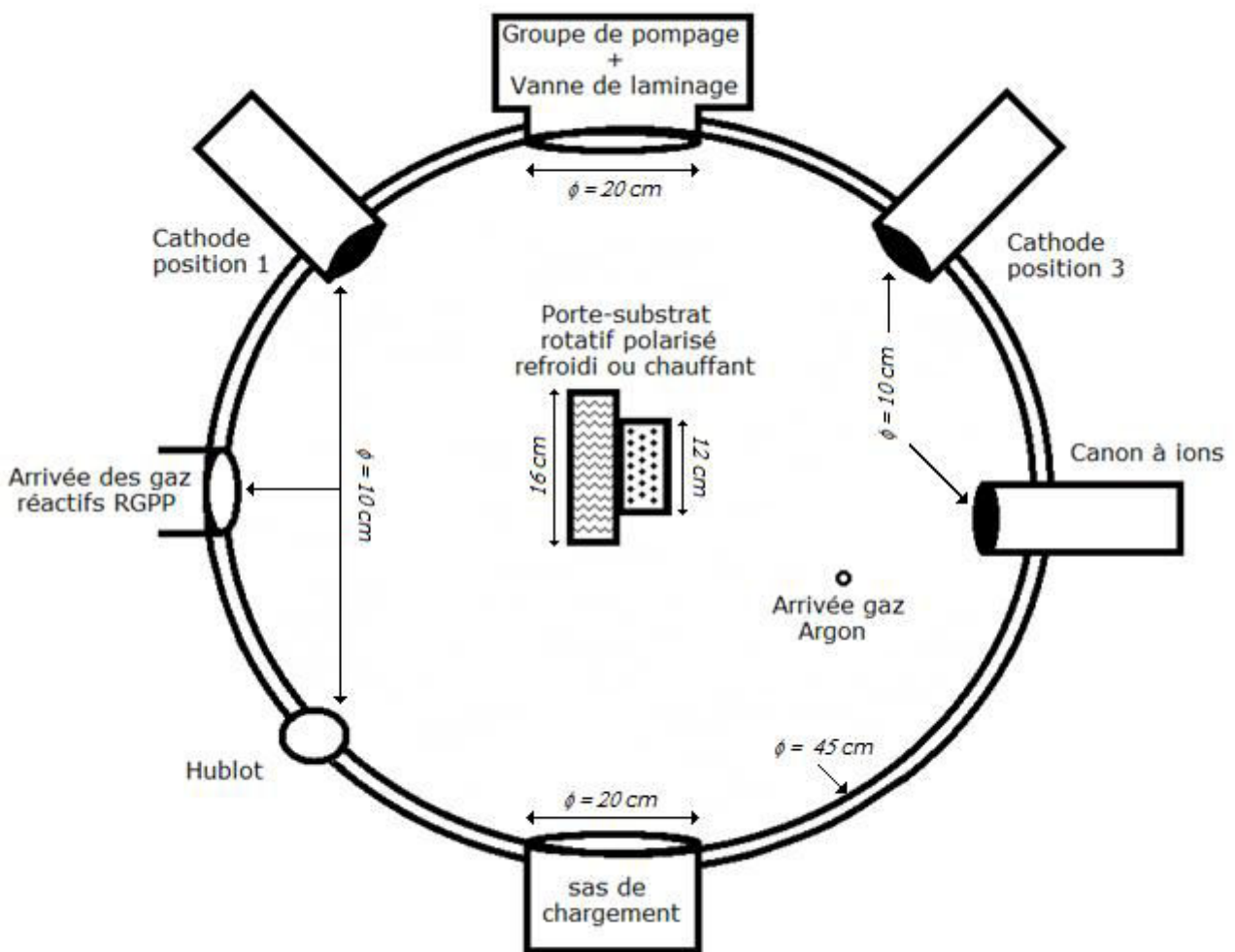


Figure 1.8 : Vue de dessus schématique de l'enceinte de pulvérisation AC450.

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes descendant à un vide de  $10^{-3}$  mbar et d'une pompe secondaire turbo moléculaire permettant de prendre le relais jusqu'à avoir un vide limite inférieur à  $10^{-7}$  mbar. Une vanne de laminage permet de régler la vitesse de pompage entre 0 et  $300 \text{ L.s}^{-1}$ . Ce groupe de pompage est piloté par un automate programmable (SIEMENS) permettant le pompage, l'isolement et la ventilation de l'enceinte de pulvérisation, l'arrêt du pompage ou le laminage. Le laminage permet de réduire la vitesse de pompage à  $10 \text{ L.s}^{-1}$  lors de

l'élaboration d'échantillons. Il permet de minimiser la consommation de gaz réactif introduit dans l'enceinte de pulvérisation pendant le dépôt. Une jauge à cathode froide magnétron permet la mesure du vide secondaire dans l'enceinte de pulvérisation et une jauge capacitive type Baratron permet de mesurer la pression totale lors d'un dépôt. L'introduction des gaz est contrôlée par des débitmètres massiques Brooks. Des capteurs de pression reliés au système d'acquisition des données permettent de contrôler les pressions et les débits de chacun des gaz introduits. Par ce procédé dit conventionnel, les différents gaz sont introduits de manière continue et constante dans le temps. Le sas de chargement est constitué lui aussi de deux pompes : une primaire à palettes et une pompe secondaire turbo-moléculaire. Il permet d'augmenter la cadence de production d'échantillons et de conserver un vide relativement propre en évitant d'ouvrir l'enceinte de pulvérisation. Le porte-substrat est au flottant. Il est rotatif, motorisé et composé de deux postes 'froid' et 'chaud' pouvant être polarisés. Le poste 'froid' est refroidi à 20°C par un circuit fermé d'eau froide et le poste 'chaud' est chauffé par un enroulement de type thermo-coaxial jusqu'à 850°C. Les cathodes ainsi que le canon à ions sont refroidis par le circuit fermé d'eau froide et sont alimentés par des générateurs Hüttinger soit en courant continu (DC) soit en radiofréquence (RF).

## 2.2. Les conditions de pulvérisation

Dans les prochains chapitres, tous les dépôts de nitrures, d'oxydes et d'oxynitrures de silicium sont élaborés dans l'enceinte de pulvérisation AC450. Le vide secondaire est toujours inférieur à  $2.10^{-7}$  mbar avant l'introduction des différents gaz. La vitesse de pompage est réglée en position laminage à  $10 \text{ L.s}^{-1}$ . La cathode magnétron utilisée est en position 1 (figure 1.8) et le substrat, situé à 60 mm de la cible de silicium, est placé sur le poste froid. Le silicium étant un semi-conducteur et les dépôts réalisés étant isolants (nitrure et/ou oxyde), la cible est alimentée par un générateur en mode RF permettant le dépôt de ces couches céramiques. Ce générateur sera régulé en puissance, principalement à 50 W. Les différents gaz introduits (argon, azote et oxygène) ont une pureté supérieure à 99,99%. Les débits de ces gaz seront variables suivant l'étude réalisée. La cible de silicium pur à 99,9% a un diamètre de 51 mm et une épaisseur de 8,2 mm dont les deux premiers millimètres sont en cuivre. Dans ces conditions de dépôt, la zone d'homogénéité en épaisseur des revêtements est d'environ 3,4 cm de diamètre. Le tableau 1.1 résume les différentes conditions de dépôt utilisées pendant l'élaboration des films minces de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ .

Vide limite	$< 2.10^{-7}$ mbar
Température du substrat	$< 70$ °C
Distance cible/substrat	60 mm
Vitesse de pompage	$10 \text{ L.s}^{-1}$
Porte-substrat	Froid

Tableau 1.1 : Paramètres de pulvérisation mis en œuvre lors de toutes les études.

## 2.3. La préparation des substrats

Les films du système Si-O-N sont déposés sur des substrats en silicium (100) pour les caractéristiques fondamentales (composition chimique et morphologie) et en quartz ou en saphir pour les caractéristiques fonctionnelles (propriétés optiques). Tous les substrats sont nettoyés à l'éthanol par frottement avec un papier absorbant anti-peluches puis soufflés avec une bombe d'air sec pour enlever toute trace de poussière résiduelle. Les substrats sont placés sur une platine porte-échantillons. Puis, ils subissent un décapage ionique in-situ avant le dépôt. Ce décapage est effectué sous un plasma argon avec un débit de 3 sccm (soit une pression de 0,64 Pa). Une tension de - 200 V est appliquée sur le porte-substrat en mode radiofréquence pendant une durée de 15 minutes. Ce traitement a pour but d'éliminer toute contamination possible des substrats et ainsi favoriser l'adhérence des couches minces. Un cache est mis entre la cible et le substrat pour décaper la cible de silicium en même temps que les substrats. La pulvérisation de la cible est effectuée en mode RF avec une puissance de 50 W. A la fin de ces décapages, les gaz réactifs sont introduits dans l'enceinte de pulvérisation suivant les conditions spécifiques définies pour chaque type de films. Après cinq minutes de pulvérisation dans les conditions de dépôt, le cache est retiré pour réaliser le dépôt souhaité dans les conditions réactives.

## 2.4. Dispositif RGPP

Les différents procédés de pulvérisation sont mis en œuvre pour améliorer les propriétés optiques des films minces de Si-O-N. A cette fin, le procédé appelé RGPP (de l'anglais "Reactive Gas Pulsing Process") permettant de mieux contrôler le procédé de pulvérisation réactive a été étudié [34–38]. Ce procédé de pulvérisation permet d'introduire les gaz réactifs de manière pulsée dans le temps alors que le procédé conventionnel introduit les gaz de manière constante et continue dans le temps. Au final, il permet donc de mieux contrôler la quantité des gaz réactifs, introduite dans l'enceinte de pulvérisation. Le dispositif RGPP est constitué d'un ordinateur, d'un contrôleur de débitmètre et de débitmètres massiques. Un programme sous LabView permet de paramétrer et de contrôler les pulses de gaz introduits pendant les dépôts. L'arrivée des gaz réactifs avec le dispositif RGPP se trouve sur une bride insérée le plus proche possible de la cathode en position 1 (cf. figure 1.8). Utilisant la cathode en position 1 pour réaliser les différents échantillons, ce dispositif permet d'introduire les gaz réactifs (azote et oxygène) au plus près du plasma. En revanche, le gaz neutre (argon) sera toujours introduit comme en procédé conventionnel. La figure 1.9 représente les différents pulses pouvant être paramétrés par le dispositif RGPP.

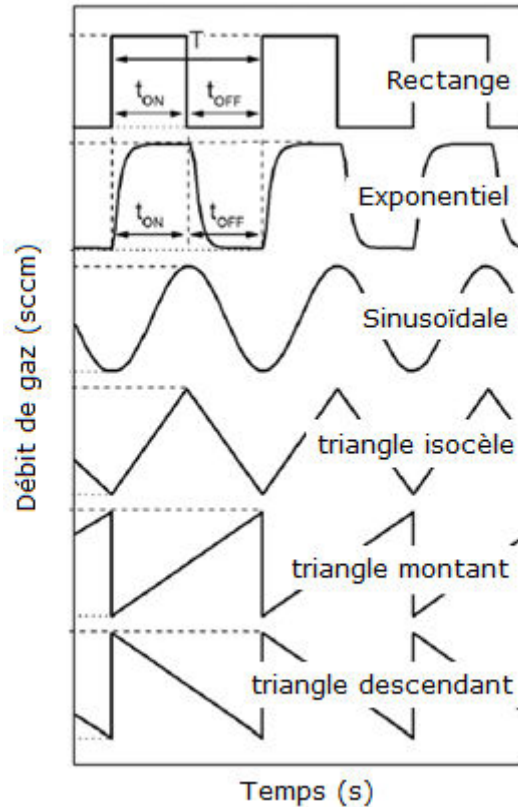


Figure 1.9 : Différents types de pulses pouvant être paramétrés par le système RGPP.

La pulsation de type exponentiel est particulièrement intéressante car elle permet de générer une multitude de pulsations différentes en changeant ses paramètres (notamment  $\tau_{\text{mou}}$  et  $\tau_{\text{des}}$ ) [35]. Il est possible grâce à elle de retrouver la plupart des autres pulsations. Les différentes études menées en procédé RGPP ont donc été réalisées avec cette pulsation exponentielle. Les différents paramètres à régler sont :

- $T$  : Période du signal (s),
- $t_{\text{ON}}$  : Durée d'introduction du gaz réactif introduit (s),
- $t_{\text{OFF}}$  : Durée de coupure du gaz réactif introduit (s),
- $Q_{\text{min}}$  : Débit minimum du gaz réactif introduit (sccm),
- $Q_{\text{max}}$  : Débit maximum du gaz réactif introduit (sccm),
- $\tau_{\text{mou}}$  : Temps d'augmentation du débit de gaz réactif introduit pendant le temps  $t_{\text{ON}}$  (s),
- $\tau_{\text{des}}$  : Temps de diminution du débit de gaz réactif introduit pendant le temps  $t_{\text{OFF}}$  (s).

La figure 1.10 représente plusieurs formes possibles du signal exponentiel pour une période ( $T$ ) de 45 s et une durée d'introduction ( $t_{\text{ON}}$ ) et de coupure ( $t_{\text{OFF}}$ ) identique soit 22,5 s.

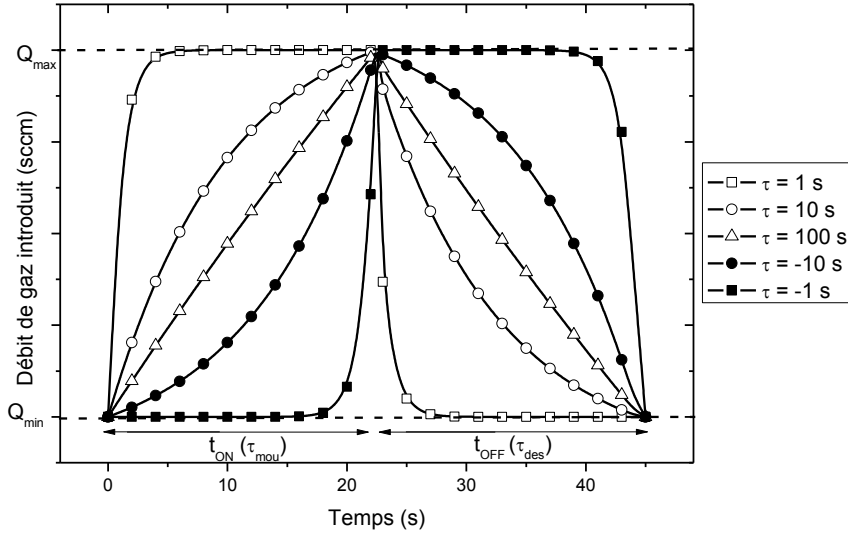


Figure 1.10 : Débit de gaz introduit dans l'enceinte de pulvérisation en fonction du temps suivant différentes valeurs de  $\tau_{mou}$  et  $\tau_{des}$  pour des pulsations exponentielles.

Pour une pulsation exponentielle, l'évolution du débit de gaz suit les équations suivantes [35] :

pendant la durée  $t_{ON}$  :

$$Q(t) = (Q_{max} - Q_{min}) \frac{1 - e^{-t/\tau_{mou}}}{1 - e^{-t_{ON}/\tau_{mou}}} + Q_{min} \quad (I-3)$$

pendant la durée  $t_{OFF}$  :

$$Q(t) = (Q_{max} - Q_{min}) \left(1 - \frac{1 - e^{-t/\tau_{des}}}{1 - e^{-t_{OFF}/\tau_{des}}}\right) + Q_{min} \quad (I-4)$$

Ces équations font apparaître deux variables très intéressantes pour la pulsation exponentielle :  $\tau_{mou}$  et  $\tau_{des}$ . La variation de ces deux paramètres permet de modifier l'allure de la pulsation du débit de gaz réactif,  $\tau_{mou}$  et  $\tau_{des}$  permettant de contrôler l'introduction et l'arrêt de gaz pendant la durée  $t_{ON}$  et  $t_{OFF}$ . La quantité de gaz réactif introduite pendant une pulsation est définie comme l'aire sous la courbe et correspond à l'équation suivante [37]:

$$Q^{té}(G) = \int_0^{t_{ON}} (Q_{max}(G) - Q_{min}(G)) \times \frac{1 - e^{-t/\tau_{mou}}}{1 - e^{-t_{ON}/\tau_{mou}}} dt + \int_0^{t_{OFF}} (Q_{max}(G) - Q_{min}(G)) \times \left(1 - \frac{1 - e^{-t/\tau_{des}}}{1 - e^{-t_{OFF}/\tau_{des}}}\right) dt + \int_0^T Q_{min}(G) dt \quad (I-5)$$

Dans les différentes études dédiées aux films minces de Si-O-N, les pulsations exponentielles seront toujours utilisées avec une période (T) de 45 s. Cette période a été choisi grâce à des études antérieures, pour avoir le point d'inflexion du  $\Delta U$  (où  $\Delta U = |U_{RPE}| - |U_{RPC}|$ ). Les

débits maximum et minimum varient suivant les études. La durée  $t_{ON}$  varie de 10 à 40 s et le temps d'introduction  $\tau_{mou}$  sera de 10 s ou -10 s. Pour simplifier ces études, le temps d'arrêt  $\tau_{des}$  sera de 0,1 s fixant quasiment instantanément la consigne du débit de gaz à son minimum. En considérant ces conditions, la quantité de gaz introduite dans l'enceinte de pulvérisation par pulsation peut s'écrire :

$$Q^{té}(G) = \frac{Q_{max} \times t_{ON}}{1 - e^{-t_{ON}/\tau_{mou}}} - (Q_{max} - Q_{min}) \times \tau_{mou} + Q_{min} \times T \quad (I-6)$$

Les débits de gaz sont convertis en  $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$  pour obtenir une quantité de gaz introduite dans l'enceinte de pulvérisation par période en  $\text{Pa.m}^3$ . Rappel : les débits de gaz sont donnés en sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute) et  $1 \text{ sccm} \equiv 1,69 \times 10^{-3} \text{ Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$  dans les conditions normale de pression et de température.

## 2.5. Dispositif GLAD

Pour réaliser les études en procédé GLAD (cf. partie 1.3.), nous disposons de deux dispositifs (classique et moteur). Il est possible de changer uniquement l'angle de rotation  $\alpha$  correspondant à l'angle d'incidence du flux de vapeur permettant d'élaborer des couches minces colonnaires ou en zigzags.

### - 1<sup>er</sup> dispositif : GLAD classique

Le premier dispositif est constitué d'un support-échantillon placé directement sur le porte-substrat de la machine de pulvérisation AC450. Le schéma de ce dispositif GLAD est représenté dans la figure 1.11. Le centre du porte-substrat est aligné avec le centre de la source et il est inclinable manuellement de  $-90^\circ$  à  $+90^\circ$  tous les  $10^\circ$ . Pour permettre la rotation du substrat, ce porte-substrat est avancé de 25 mm. Pour rester dans les mêmes conditions de dépôt, lors de l'utilisation de ce dispositif, la cathode sera reculée de 25 mm. La distance cible-substrat sera dans ce cas identique au mode conventionnel.



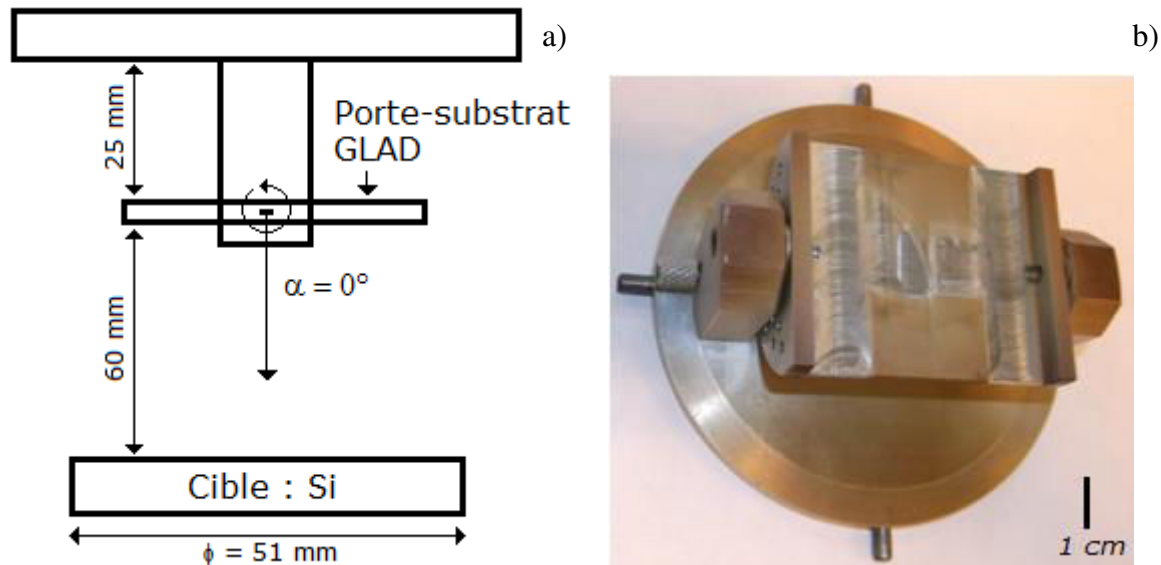


Figure 1.11 : a) schéma et b) photo du dispositif support-échantillon GLAD classique.

Ce dispositif correspondant en tout point à la pulvérisation par la technique GLAD sera appelé "GLAD classique" dans les chapitres ultérieurs. Le porte-substrat est trop imposant pour être introduit par le sas de chargement. L'inconvénient majeur de ce dispositif est donc l'obligation d'ouvrir l'enceinte de pulvérisation après chaque échantillon élaboré. De plus, le dispositif étant inclinable manuellement, il ne sera possible d'élaborer que des couches minces inclinées.

## - 2<sup>ème</sup> dispositif : GLAD Moteur

Le deuxième dispositif utilise le porte-substrat rotatif et motorisé de la machine de pulvérisation AC450. Dans les chapitres ultérieurs, ce dispositif sera nommé GLAD "Moteur". Son schéma de principe est représenté dans la figure 1.12. L'avantage de ce dispositif est l'utilisation du même porte-substrat que dans la pulvérisation en procédé conventionnel ou RGPP. Il sera donc possible d'utiliser le sas de chargement. De plus, ce dispositif étant motorisé, il sera possible d'élaborer plusieurs types de couches minces : colonnaires, en zigzags ... En revanche, l'inconvénient de ce dispositif est l'emplacement du centre de rotation du porte-substrat. Dans le cas du GLAD Moteur, contrairement au GLAD conventionnel, le centre de rotation est décalé par rapport au centre géométrique du substrat (Figure 1.12). Il y a donc une différence entre l'angle alpha "Moteur" programmé et l'angle réel (alpha). D'autre part, dans cette configuration la distance cible-substrat au centre de l'échantillon varie en fonction de l'angle alpha "Moteur". Cette distance ne sera donc plus constante comme dans le mode GLAD classique. Ainsi, plus l'angle moteur sera élevé, plus la distance cible-substrat augmentera.

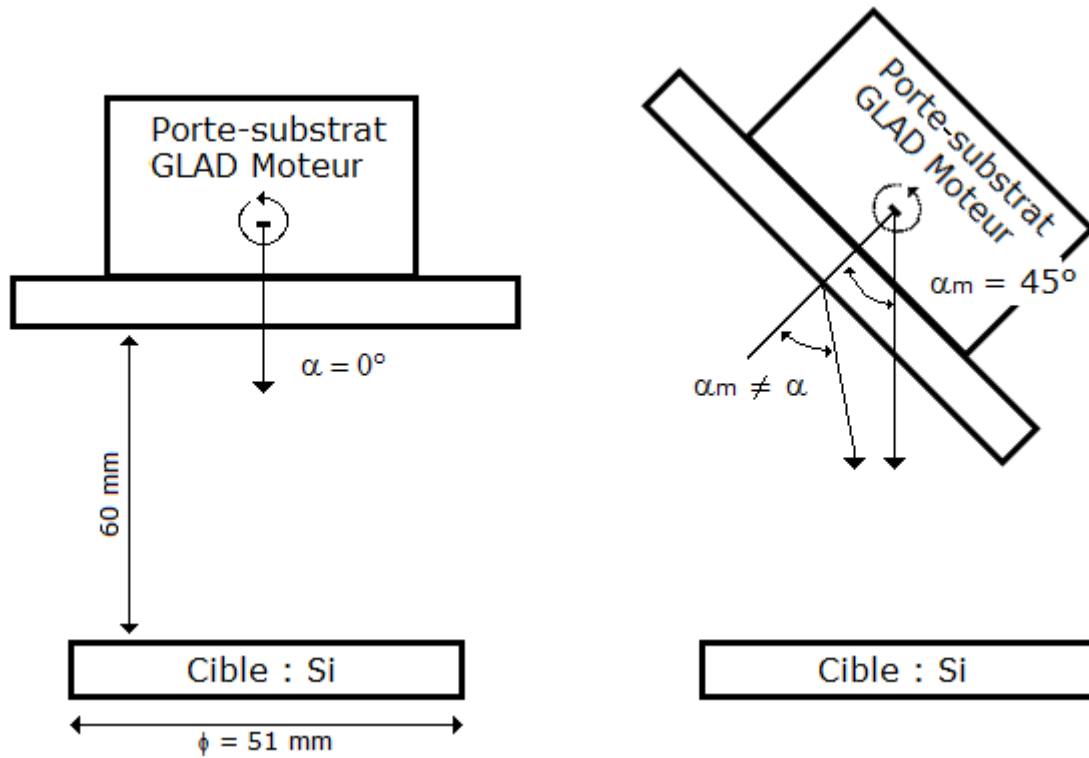


Figure 1.12 : Schéma, vue de dessus, dispositif GLAD Moteur en position normale et à  $45^\circ$ .

### 3. Descriptif des techniques d'analyses

#### 3.1. Composition chimique

##### 3.1.1. Spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (EDS)

La composition chimique des films minces de Si-O-N a été obtenue par spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (EDS). Ces analyses ont été effectuées dans un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 5900 LV avec un canon à tungstène couplé à un détecteur EDS de rayons X type X-add avec un refroidissement à effet Peltier (OXFORD). Il est implanté dans un MEB à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny.

Pour effectuer ces analyses, les films de Si-O-N ont été élaborés sur silicium avec une épaisseur qui doit toujours être supérieure à 500 nm. La calibration a été effectuée grâce un standard de silicium et des étalons de TiN, de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiO}_2$ . Les substrats sont placés sur un porte-échantillon en aluminium. La tension d'accélération a été fixée à 5 kV pour être certain que les électrons ne pénètrent pas dans le substrat. Pour chaque échantillon, trois zones ont été analysées

pour déterminer une valeur moyenne du pourcentage atomique de chaque élément présent dans les couches minces.

## **3.2. Morphologie**

### **3.2.1. Profilomètre**

Un profilomètre à contact DEKTAK 3030 [39] est utilisé pour réaliser des mesures d'épaisseur et de rugosité des couches minces de Si-O-N. Le profilomètre à contact est basé sur le contact physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer. Un capteur solidaire de la pointe en mesure la position verticale Z lorsqu'on la déplace horizontalement (axe X) sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil  $Z=f(X)$  de la surface.

#### **- Epaisseur**

La fixation de l'échantillon sur le porte-substrat permet de masquer une partie de celui-ci lors du dépôt. La pointe se déplace perpendiculairement à la ligne de dépôt sur le substrat puis sur le dépôt. Le déplacement est assez important sur le substrat et le dépôt pour garantir le parallélisme entre ces deux surfaces. L'épaisseur est déterminée grâce au profil de la marche obtenue. Un minimum de huit mesures est réalisé sur chaque échantillon pour obtenir une valeur moyenne et un écart-type de l'épaisseur. Une incertitude d'environ  $\pm 10$  nm est déterminée suivant les couches minces élaborées.

### **3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

L'observation des films sur la tranche par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de révéler leur morphologie et leur microstructure. Cet appareil est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électron-matière. Deux microscopes électroniques à balayage ont été utilisés lors de cette étude.

#### **- 1<sup>er</sup> MEB**

Le premier microscope électronique à balayage utilisé pour caractériser les films monocouches de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  est un JEOL JSM-5800LV à effet de champ. Il est installé au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de Montbéliard. La tension d'accélération des électrons appliquée est de 1,5 ou 2 kV. Un grossissement de  $\times 25000$  est utilisé systématiquement pour tous les échantillons. Des clichés additionnels à d'autres grossissements sont réalisés selon les besoins. Les échantillons élaborés sur silicium sont fracturés et positionnés sur le porte-substrat pour des observations sur la tranche. Ces observations permettent de visualiser la densité, l'épaisseur et la microstructure des films.

- **2<sup>ème</sup> MEB**

Le deuxième MEB utilisé pour caractériser les multicouches de  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  élaborées sur silicium est un FEI Helios Nanolab 600i. Il est implanté dans la centrale MIMENTO sur le Technopole Microtechnique et Scientifique (TEMIS) de Besançon. Cet équipement plus moderne possède un module de rétrodiffusion. Il a permis d'obtenir un bon contraste pour observer les multicouches de  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$  élaborées dans le chapitre IV. Pour ces micrographies, la tension d'accélération des électrons appliquée est de 2 à 5 kV et le grossissement est généralement de  $\times 50000$ . Comme dans le cas précédent, les multicouches élaborées sur silicium sont fracturées et positionnées sur le porte-substrat pour des observations sur la tranche.

### **3.3. Mesures optiques**

#### **3.3.1. Spectroscopie UV-visible-PIR**

Les propriétés optiques des films ont été déterminées grâce aux spectres de transmission et de réflexion obtenus par spectroscopie ultraviolet, visible et proche infrarouge. Les spectres ont été réalisés par un spectromètre Perkin Elmer (Lambda 950) avec le module de transmission et le module de réflexion spéculaire.

Les spectres de transmission sont réalisés principalement pour déterminer les propriétés optiques des films de Si-O-N. Ils sont mesurés dans le domaine de 200 à 1200 nm et tous les nanomètres pour permettre de calculer l'indice de réfraction dans ce domaine de longueur d'onde ainsi que la band gap optique. Les films de Si-O-N sont élaborés sur un substrat transparent (quartz ou saphir). Une étude préliminaire a été réalisée sur les mesures en transmission permettant de s'affranchir au maximum de l'inhomogénéité de l'échantillon. Cette étude a conduit à réduire la taille du faisceau lumineux traversant l'échantillon qui au départ est rectangulaire de  $3 \times 7 \text{ mm}^2$ . Après l'étude, un cache est réalisé et inséré sur le spectromètre juste devant l'échantillon pour les mesures en transmission. Ce cache est constitué d'une matière opaque et d'un trou de 4 mm de diamètre permettant le passage du faisceau lumineux. La figure 1.13 représente schématiquement l'échantillon traversé par le faisceau lumineux avec ou sans le cache. Ce cache permet de s'affranchir au maximum de l'inhomogénéité éventuelle de l'échantillon tout en gardant un spectre de transmission convenable. Si la taille du faisceau est trop petite (diamètre inférieur à 2 mm), le signal devient extrêmement bruité.

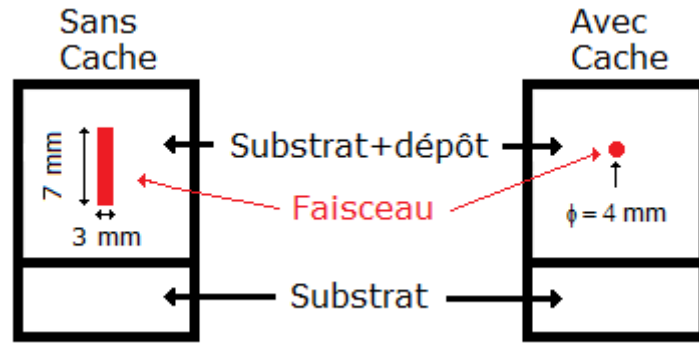


Figure 1.13 : Schéma représentant la taille du faisceau lumineux lors de la mesure du spectre de transmission avec ou sans le cache.

Les spectres de réflexion quant à eux sont principalement réalisés pour caractériser les performances antireflets des multicouches SiO/SiN. Ces mesures de réflexion ont été effectuées dans le domaine de longueur d'onde du visible (de 350 à 800 nm tous les nanomètres) avec un faisceau lumineux carré de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$  et un angle de  $8^\circ$ . La figure 1.14 représente schématiquement le module de réflexion lors d'une mesure à un angle à  $8^\circ$ . Cet angle correspond à l'angle d'incidence du faisceau traversant l'échantillon par rapport à la normale.

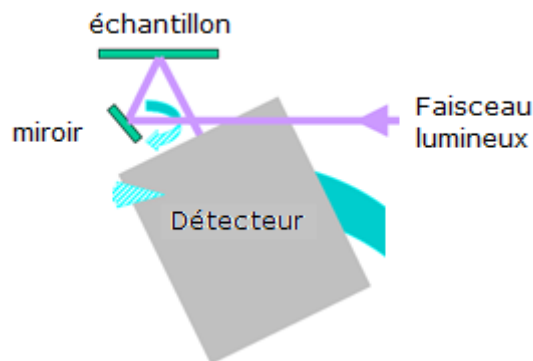


Figure 1.14 : Schéma du module de réflexion spéculaire (URA) pour une mesure à un angle de  $8^\circ$ .

### 3.3.2. Indice (n et k)

La méthode de Swanepoel [40,41] permet de calculer l'indice de réfraction (n) d'une couche mince grâce à son spectre de transmission. Il faut tout d'abord réaliser le spectre de transmission du substrat seul ( $T_s$ ) puis celui du substrat avec le dépôt (T). Ensuite, il faut déterminer les enveloppes maximum et minimum ( $T_M$  et  $T_m$ ) du spectre de transmission de l'échantillon. Les différentes enveloppes ont été déterminées grâce au logiciel TableCurve 2D [42]. Il permet d'ajuster une courbe grâce à des équations idéales passant par les points  $T_M$  ou  $T_m$ . Les équations principalement utilisées pour déterminer les enveloppes sont :

$$y = \frac{(a + c \times \ln(x) + e \times \ln(x)^2)}{(1 + b \times \ln(x) + d \times \ln(x)^2)} \quad (I-7)$$

$$y = \frac{a + b}{(1 + (\frac{x}{c})^d)} \quad (I-8)$$

$$y = \frac{a + b(\operatorname{atan}(\frac{(x - c)}{d} + \frac{\pi}{2}))}{\pi} \quad (I-9)$$

où a, b, c, d et e sont des variables et x la longueur d'onde (nm)

La figure 1.15 représente l'exemple d'un spectre de transmission et ses enveloppes, pour un dépôt de SiN<sub>y</sub> sur quartz.

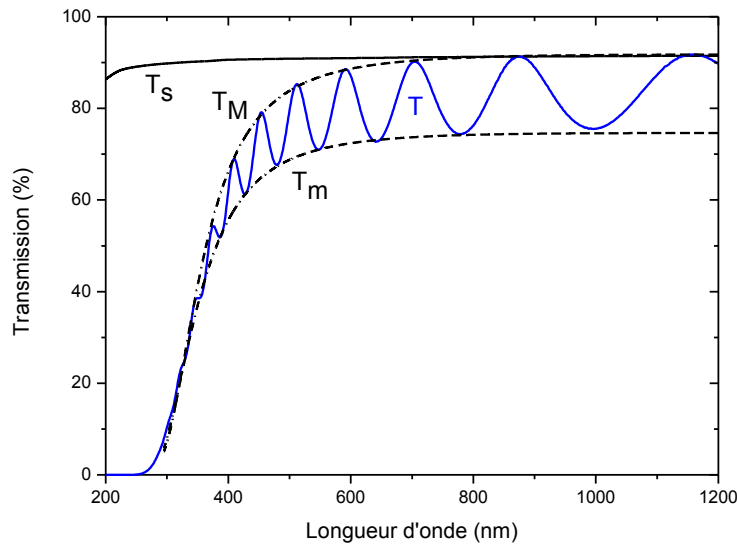


Figure 1.15 : Exemple d'un spectre de transmission de quartz ( $T_s$ ) et d'une couche mince de SiN<sub>y</sub> déposée sur quartz ( $T$ ) avec détermination de ses enveloppes ( $T_M$  et  $T_m$ ).

Enfin, pour calculer l'indice de réfraction du substrat et du dépôt, il faut appliquer les formules suivantes :

- indice de réfraction du substrat (s) :

$$s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s} - 1} \quad (I-10)$$

- indice de réfraction du dépôt (n) :

$$N = 2 \times s \left( \frac{(T_M - T_m)}{T_M \times T_m} \right) + \frac{(s^2 + 1)}{2}$$

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad (I-11)$$

Les contraintes pour calculer l'indice de réfraction le plus précisément possible par cette méthode de Swanepoel sont les suivantes (sur tout le domaine de longueurs d'onde étudié) :

- un substrat et un dépôt transparents (transmission moyenne supérieure à 60%),
- un nombre de franges d'interférence assez important (minimum 3 franges),
- une amplitude des franges d'interférence la plus importante possible.

L'amplitude et le nombre de franges d'interférence jouent un rôle important sur l'erreur commise lors de la détermination de l'indice de réfraction. L'amplitude des franges d'interférence correspond principalement à la différence entre l'indice de réfraction du substrat et celui de la couche. Lors des premiers tests pour fiabiliser la chaine de mesure, il a été constaté que les dépôts de SiN<sub>y</sub> (n ~ 2) doivent être élaborés sur quartz (n ~ 1,45) alors que les dépôts de SiO<sub>x</sub> (n ~ 1,46) doivent être élaborés sur saphir (n ~ 1,77) pour avoir une amplitude de franges élevée. Pour le nombre de franges d'interférence, c'est l'épaisseur des dépôts qui joue le rôle le plus important. L'épaisseur des couches élaborées est donc principalement de l'ordre de 700 nm. Cet ordre de grandeur permet d'obtenir un nombre de franges suffisant (environ 5-6 franges) pour déterminer précisément l'indice de réfraction des dépôts.

Le coefficient d'extinction (k) est calculé à partir du spectre de transmission grâce à l'évaluation du coefficient d'absorption  $\alpha$  (m<sup>-1</sup>) en utilisant la relation suivante [43,44]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{I-12})$$

$$k = \frac{\alpha \times \lambda}{4\pi} \quad (\text{I-13})$$

où d (m) est l'épaisseur du revêtement, T sa transmission et  $\lambda$  la longueur d'onde (m).

### 3.3.3. Band gap optique (E<sub>g</sub>)

La valeur de la band gap E<sub>g</sub> correspond à la transition indirecte [45,46] au sein des matériaux cristallisés c'est-à-dire à l'écart d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction pour une transition optique. La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [47], où E<sub>g</sub> est reliée au coefficient d'absorption  $\alpha$  par l'équation :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{I-14})$$

- A est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,
- E<sub>g</sub> est le gap optique exprimé en eV,
- hν est l'énergie photonique en eV.

La valeur de la band gap indirect optique E<sub>g</sub> est déterminée en traçant  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  en fonction de hν et en extrapolant la valeur jusqu'à  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  comme représenté dans la figure 1.16.

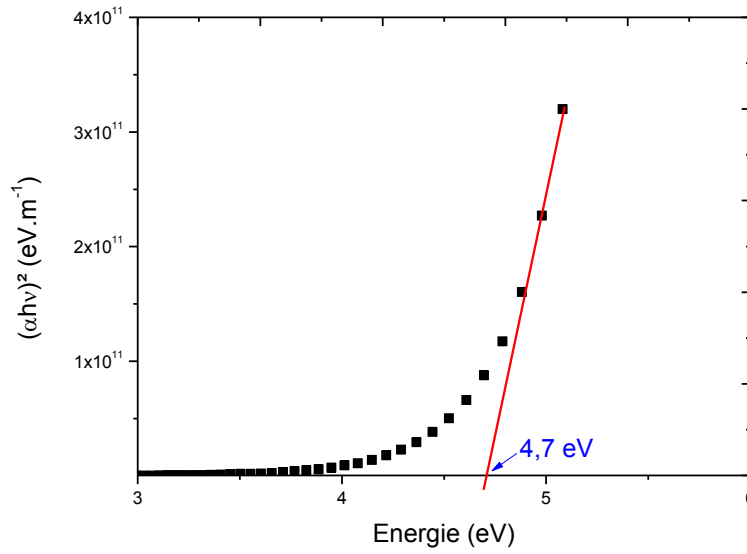


Figure 1.16 : Exemple de détermination de la bande gap optique  $E_g$  pour un film mince de  $\text{SiN}_x$ .

## 4. Logiciel de simulation

### 4.1. Logiciel VASP

Le logiciel VASP [48] (Vienna Ab initio Simulation Package) est un logiciel de simulation des propriétés électroniques de la matière qui repose sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [49,50].

#### 4.1.1. Principe de calculs des propriétés optiques

Ce logiciel nous a permis de réaliser des calculs numériques fondamentaux sur les propriétés optiques suivant la structure atomique des matériaux. Pour étudier les spectres optiques, les calculs sont effectués par la méthode GW (G : green's fonction et W : screened Coulomb interaction) déterminant l'approximation appelé  $G_0W_0$  du tenseur de la constante diélectrique [50–52]. En effet, les propriétés optiques d'un matériau sont généralement définies par la permittivité diélectrique complexe ( $\varepsilon$ ) en fonction de la fréquence

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I-15})$$

où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  sont la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique.

La permittivité  $\varepsilon(\omega)$  peut être utilisée pour décrire la réponse linéaire du système à un rayonnement électromagnétique, qui se rapporte à l'interaction des photons et des électrons pour obtenir la largeur de la bande interdite optique et la transition optique des matériaux. La partie imaginaire de la



permittivité  $\epsilon_2(\omega)$  comprend toutes les transitions des états occupés (bande de valence  $V_k$ ) vers les états inoccupés (bande de conduction  $C_k$ ) selon la direction. Elle est calculée à partir de la relation suivante dans VASP :

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{v,c,k} 2w_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+qe_\alpha} | u_{vk} \rangle \langle u_{vk} | u_{ck+qe_\beta} \rangle \quad (I-16)$$

avec  $\epsilon$  : constante diélectrique  
et  $u$  : potentiel et pseudo-potentiel

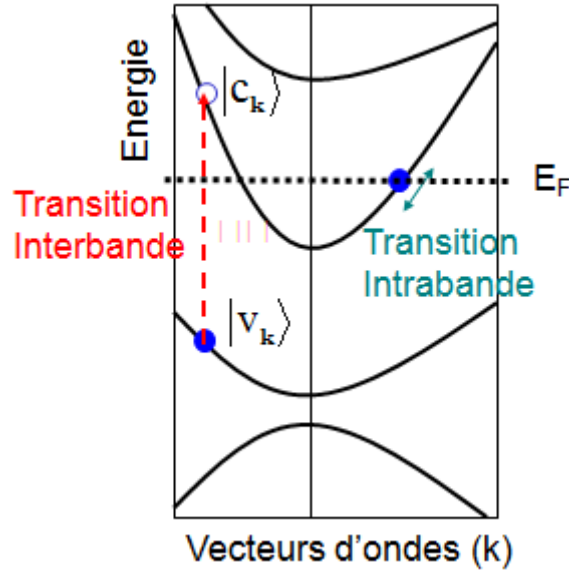


Figure 1.17 : Schéma d'une structure de bande

La partie réelle  $\epsilon_1(\omega)$  peut être calculée à partir de la partie imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  grâce aux formules de Kramers-Kronig [53].

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (I-17)$$

Toutes les constantes optiques telles que la réflectivité, l'absorption, l'indice de réfraction... peuvent être déterminées grâce aux parties réelle et imaginaire de la permittivité.

#### 4.1.2. Protocole de calcul

Tous les calculs effectués avec le logiciel VASP ont été réalisés sur la plateforme de calcul du mésocentre de Besançon. En général, les calculs ont été effectués sur 12 processeurs avec 5 Go de mémoire vive par processeur. Pour les calculs les plus volumineux, le nombre maximal de processeurs a pu atteindre 60 avec 300 Go de mémoire vive au total. La durée des calculs a été de l'ordre de 1 à 2 semaines par simulation. Les fichiers les plus importants sont :

- INCAR : fichier d'entrée central de VASP. Il détermine le jeu de paramètres utilisés dans le calcul. Il contient un nombre important de paramètres,
- KPOINTS : fixe la position et le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin,
- POSCAR : contient la géométrie de la structure et la position des ions,
- POTCAR : contient la description des potentiels atomiques et de la configuration électronique des espèces utilisées dans le calcul.

Comme point de départ pour les calculs DFT, la structure cristalline adoptée pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  solide est celle rapportée par Shaposhnikov et al. [54] et la structure du  $\text{SiO}_2$  solide est celle rapportée par Page et Donnay [55] et Wright et Lehmann [56]. Pour toutes les simulations, le nombre de k-points est défini à  $4 \times 4 \times 4$ . Les calculs s'effectueront donc sur 64 points dans la zone irréductible de Brillouin. De plus, une maille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contiendra soit deux ou quatre motifs et une maille de  $\text{SiO}_2$  contiendra deux motifs. Une fois le calcul terminé, nous obtenons la permittivité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence dans le cadre de deux approximations "chi" et "chi0" :

- "Chi" : valeur de la permittivité correspondant à une valeur moyenne macroscopique,
- "Chi0" : valeur de la permittivité correspondant à une valeur microscopique (c'est-à-dire en prenant en compte les joints de grains dans la structure).

L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) sont déterminés grâce aux formules de Kramers-Kronig suivantes :

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}{2}} \text{ et } k(\omega) = \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (\text{I-18})$$

Les valeurs de l'indice de réfraction déterminé expérimentalement étant une réponse moyenne macroscopique de la couche mince, les résultats qui seront présentés ultérieurement seront toujours les simulations calculées avec l'optimisation "chi".

## 4.2. Logiciel Essential Macleod

Le logiciel Essential Macleod est un logiciel de simulation commercial pour réaliser la conception, l'analyse et la fabrication de revêtements optiques de couches minces [57,58]. Ce logiciel a été obtenu suite à l'avenant Entreprise conclu avec Christian Dalloz Sunoptics implanté à Saint-Claude dans le Jura. Cette entreprise est spécialisée dans la fabrication de lunettes de soleil haut de gamme.

Ce programme de conception optique basé sur le calcul des matrices d'Abelès [59] peut calculer les propriétés optiques d'une structure multicouche arbitraire. Dans ce logiciel, il n'y a pas de limites pour les paramètres tels que le nombre de couches ou le nombre de points sur les longueurs d'ondes étudiées.

- **Conception multicouches**

Le logiciel Essential Macleod utilise une méthode itérative pour la conception de multicouches. Partant d'un ensemble de couches, il calcule leurs propriétés, leurs dérivées par rapport aux épaisseurs, puis modifie ces paramètres en cherchant à se rapprocher de la solution optimale définie au départ par l'utilisateur. Le nombre d'itérations est laissé libre, la contrainte se faisant par minimisation jusqu'à atteindre un facteur de qualité défini en interne dans le programme. Les indices optiques ( $n$  et  $k$ ) des matériaux restent fixes sur toutes les longueurs d'onde de l'étude et correspondent aux indices des monocouches déposées en pulvérisation cathodique suivant leurs conditions de dépôts. Pour la conception de multicouches, les paramètres les plus importants à définir sont :

- le spectre et/ou la couleur du filtre recherché,
- le substrat utilisé pour l'élaboration de la multicouche avec son indice en fonction de la longueur d'onde  $n(\lambda)$ ,
- les matériaux souhaités dans la multicouche avec possibilité de déterminer des épaisseurs minimale et maximale pour chaque matériau.

Ensuite, d'autres paramètres peuvent être définis comme un nombre maximum de couches, un nombre maximum d'itérations, une tolérance sur le résultat désiré ...

# CONCLUSION

Ce premier chapitre a permis d'exposer les bases du procédé d'élaboration utilisé (la pulvérisation cathodique) et les différentes techniques d'analyses utilisées lors de cette thèse.

En premier lieu, le principe de la pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence et en conditions réactives a été développé. Ensuite, l'enceinte de pulvérisation ainsi que les dispositifs RGPP et GLAD ont été présentés. Ces différents dispositifs permettent d'étudier leurs effets sur les caractéristiques des films minces de Si-O-N réalisés. Puis, les différentes techniques d'analyses servant à caractériser ces films ont été décrites. Enfin, la présentation des différents logiciels de simulation a été effectuée. Le premier logiciel VASP permettra de réaliser des simulations numériques DFT sur les propriétés fondamentales des structures de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$ . Le deuxième logiciel Essential Macleod aidera à concevoir des multicouches à propriétés antireflets en utilisant les propriétés des films de Si-N et Si-O élaborés en pulvérisation cathodique.

Dans la suite de ce travail, les films de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  seront synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence et en conditions réactives suivant trois procédés distincts : la pulvérisation conventionnelle avec introduction continue des gaz réactifs, la pulvérisation RGPP avec pulsation des gaz réactifs et la pulvérisation GLAD avec inclinaison du substrat par rapport à la cible de silicium. Les études des films de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  suivant ces trois procédés feront l'objet des deux prochains chapitres. Ces deux études permettront de concevoir des multicouches à propriétés antireflets présentées dans le dernier chapitre.

# CHAPITRE II : ETUDE DE FILMS MINCES DE $\text{SiN}_y$

## Introduction

Ce chapitre est destiné à exposer les principaux résultats de la caractérisation des films minces de nitrure de silicium élaborés en pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Plusieurs procédés réactifs seront utilisés pour étudier leurs impacts sur les caractéristiques des films de  $\text{SiN}_y$ . De très nombreux travaux utilisent cette technique pour élaborer des couches minces céramiques (nitrures, oxydes, oxynitrures ...). Le but final sera de trouver les conditions de dépôt pour élaborer des couches minces de nitrures de silicium ayant les meilleures propriétés optiques afin de créer des multicouches antireflets ; trouver un indice de réfraction le plus élevé possible tout en restant transparent dans le domaine du visible.

La première partie a pour objectif de rappeler certains travaux marquants sur les couches minces de  $\text{SiN}_y$  permettant de mieux appréhender les différentes structures et propriétés de ces films.

La deuxième partie fait état des différentes caractéristiques et propriétés des couches de  $\text{SiN}_y$  suivant leurs conditions d'élaboration. Ces différentes couches seront élaborées en procédé conventionnel de pulvérisation cathodique réactive, noté CP de l'anglais "Conventional Process".

Dans la troisième et la quatrième partie, le procédé changera. La pulvérisation cathodique réactive se fera d'une part en procédé gaz pulsé, noté RGPP de l'anglais "Reactive Gas Pulsing Process", et d'autre part en pulvérisation sous incidence oblique, noté GLAD de l'anglais "GLancing Angle Deposition".

La dernière partie fera l'objet d'une étude structurale théorique du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour mieux appréhender les propriétés des couches minces de  $\text{SiN}_y$  à l'échelle nanométrique et présentera les différentes simulations ainsi qu'une loi des mélanges permettant de mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus.

# 1. Etude bibliographique du nitrure de silicium

Le nitrure de silicium n'existe pas à l'état naturel. Il fût créé artificiellement par l'homme pour la première fois en 1857 par Deville et Wöhler [60]. Son potentiel d'utilisation, dû à ses excellentes propriétés, n'a été découvert que dans les années 1960. Le nitrure de silicium, quand il est cristallisé et stœchiométrique, se trouve sous la forme  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## - Structure $\text{Si}_3\text{N}_4$ :

Il existe deux phases cristallographiques du nitrure de silicium : la phase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  et la phase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Ces deux composés sont de type hexagonal où chaque atome de silicium est lié à trois atomes d'azote (Figure 2.1). Les paramètres respectifs de leur maille cristalline ainsi que l'angle des liaisons Si-N-Si sont regroupés dans le tableau 2.1.

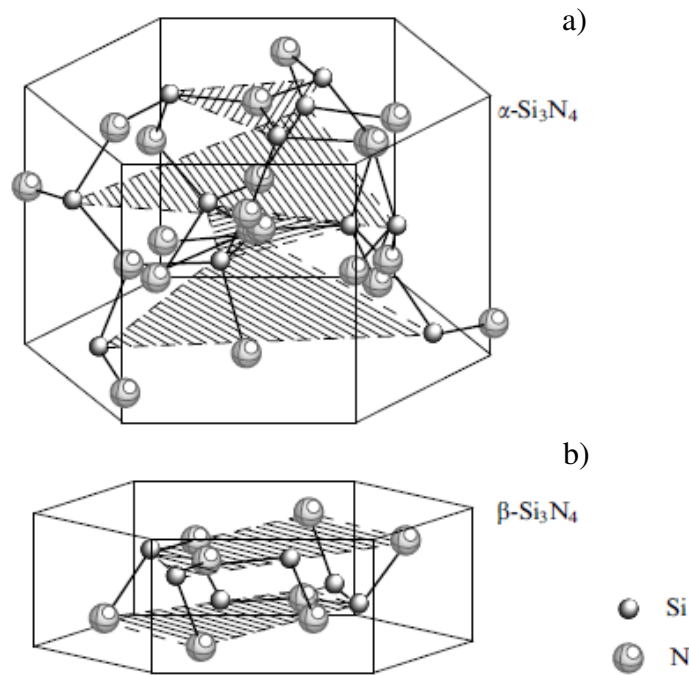


Figure 2.1 : Structures cristallines du nitrure de silicium a) phase- $\alpha$  et b) phase- $\beta$ [61].

Phase $\text{Si}_3\text{N}_4$	Paramètre de maille (nm)		liaison N-Si-N	
	a	c	Angle (°)	Longueur (nm)
$\alpha$	0,7818	0,5591	118,8	0,1738
$\beta$	0,7595	0,2902	119,9	0,1730

Tableau 2.1 : Paramètres de maille du  $\alpha$  et  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [62].

- **Propriétés du nitrure de silicium :**

Le nitrure de silicium possède de bonnes propriétés mécaniques, électriques et optiques. Les liaisons covalentes Si-N lui permettent d'avoir une grande dureté [63] et une forte résistance aux hautes températures [64]. De plus, sa structure dense empêche la diffusion des espèces chimiques et permet donc de réaliser d'excellentes barrières de diffusion [65]. Le nitrure de silicium possède une constante diélectrique relative de 7,5 [66] (ce qui lui confère des propriétés isolantes) et a une résistivité électrique de l'ordre de  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  [67].

Dans le cadre de cette étude, ses propriétés optiques seront mises à profit car le nitrure de silicium est transparent et a un indice de réfraction élevé de l'ordre de 2 dans les longueurs d'onde du visible [25,68,69]. Utilisé avec des couches d'oxyde de silicium, il permet de réaliser des multicouches antireflets performantes [70–72].

## **2. Elaboration et caractérisation des films $\text{SiN}_y$ en mode conventionnel**

Différentes séries ont été réalisées en pulvérisation cathodique magnétron en procédé conventionnel pour étudier le comportement des propriétés des films minces de  $\text{SiN}_y$  suivant leurs conditions de dépôt. Le but est de trouver les conditions pour lesquelles le film de  $\text{SiN}_y$  aura l'indice de réfraction le plus élevé possible tout en restant transparent dans les longueurs d'ondes du visible. Dans toutes ces différentes séries, l'objectif est de trouver les propriétés optiques des différentes couches minces. L'indice de réfraction étant déterminé par la méthode de Swanepoel [40,41], le temps de dépôt des échantillons a été calculé pour que leurs épaisseurs soient de l'ordre de 700 nm (cf. chapitre I). Les différents dépôts ont été réalisés sur silicium pour déterminer les caractéristiques fondamentales (composition et morphologie) et sur quartz pour les caractéristiques fonctionnelles (propriétés optiques).

### **2.1. Etude des débits de gaz**

#### **2.1.1. Procédé d'élaboration**

- **Conditions de dépôt**

Dans les quatre différentes séries considérées, seuls les débits de gaz injectés dans l'enceinte de pulvérisation ont varié. Pour deux séries, on a choisi une pression totale variable et pour les deux autres, une pression totale constante. La puissance de pulvérisation appliquée à la cible pour ces quatre séries est restée identique et égale à 50W. La pression totale et les débits de gaz injectés dans l'enceinte de pulvérisation sont récapitulés dans le tableau 2.2.

Nom	Pression totale $P_T$ (Pa)	Débit d'azote $Q_{N_2}$ (sccm)	Débit d'argon $Q_{Ar}$ (sccm)
Série 1	$P_T$ variable $P_T = 0,7$ à $1,52$ Pa	$Q_{N_2}$ variable $Q_{N_2} = 0,5$ à $6$ sccm	$Q_{Ar}$ constant $Q_{Ar} = 3$ sccm
Série 2	$P_T$ variable $P_T = 1,06$ à $1,77$ Pa	$Q_{N_2}$ variable $Q_{N_2} = 1$ à $6$ sccm	$Q_{Ar}$ constant $Q_{Ar} = 4,5$ sccm
Série 3	$P_T$ constante $P_T = 0,9$ Pa	$Q_{N_2}$ variable $Q_{N_2} = 1$ à $6$ sccm	$Q_{Ar}$ variable $Q_{Ar} = 0$ à $3,5$ sccm
Série 4	$P_T$ constante $P_T = 0,64$ Pa	$Q_{N_2}$ variable $Q_{N_2} = 0,5$ à $4,5$ sccm	$Q_{Ar}$ variable $Q_{Ar} = 0$ à $2,5$ sccm

Tableau 2.2 : Récapitulatif des paramètres de dépôt pour les séries à variation des débits de gaz.

### - Vitesse de dépôt

L'influence du débit d'azote sur la vitesse de dépôt des films de  $\text{SiN}_y$  est exposée sur la figure 2.2. Dans ces conditions de pulvérisation, la vitesse de dépôt du silicium dans une atmosphère non réactive, sans azote, est compris entre  $560$  et  $590 \text{ nm.h}^{-1}$ . Ceci correspond au régime de pulvérisation élémentaire (RPE) où seuls les atomes de Si sont pulvérisés de la cible pour atteindre le substrat, formant ainsi un film mince de silicium.

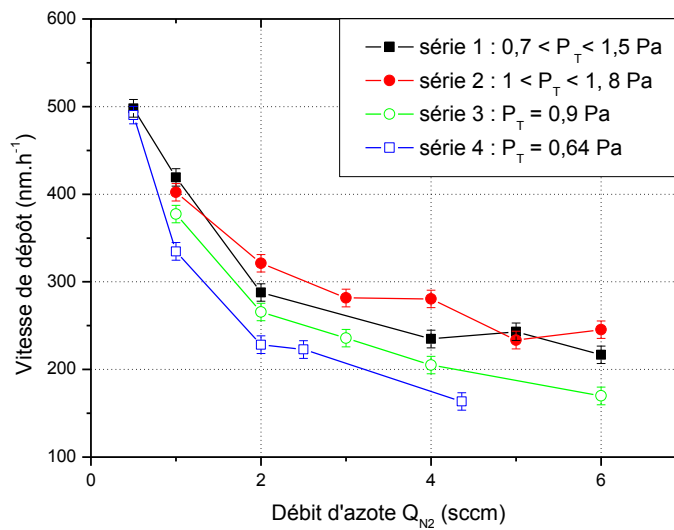


Figure 2.2 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation pour les différentes séries indiquées dans le tableau 2.2.

Dès l'instant où l'azote est introduit dans l'enceinte et quelle que soit la série, on observe une chute brutale de la vitesse de dépôt jusqu'à environ  $Q_{N_2} = 2$  sccm, suivie d'une diminution plus lente pour les débits d'azote compris entre 2 et 6 sccm. Cette diminution de la vitesse de dépôt correspond au passage du régime de pulvérisation élémentaire (RPE) au régime de pulvérisation de composé (RPC), dans lequel la pollution de la cible par l'azote provoque cette diminution. Toutefois, il est important de noter l'effet de la pression totale sur la vitesse de dépôt. La comparaison des courbes



des séries 1-2 et des séries 3-4 révèle, dans ces conditions, une légère augmentation de la vitesse de dépôt quand la pression totale est plus élevée.

### 2.1.2. Caractérisations

#### - Composition chimique

La composition chimique des films de  $\text{SiN}_y$ , représentée sur la figure 2.3, est obtenue à partir de mesures EDS (cf. chap. I § 3.1). Notons que le nitrure de silicium stœchiométrique le plus stable est le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Il possède 43 % at. de silicium et 57 % at. d'azote (indiqué en pointillé dans la figure 2.3 a).

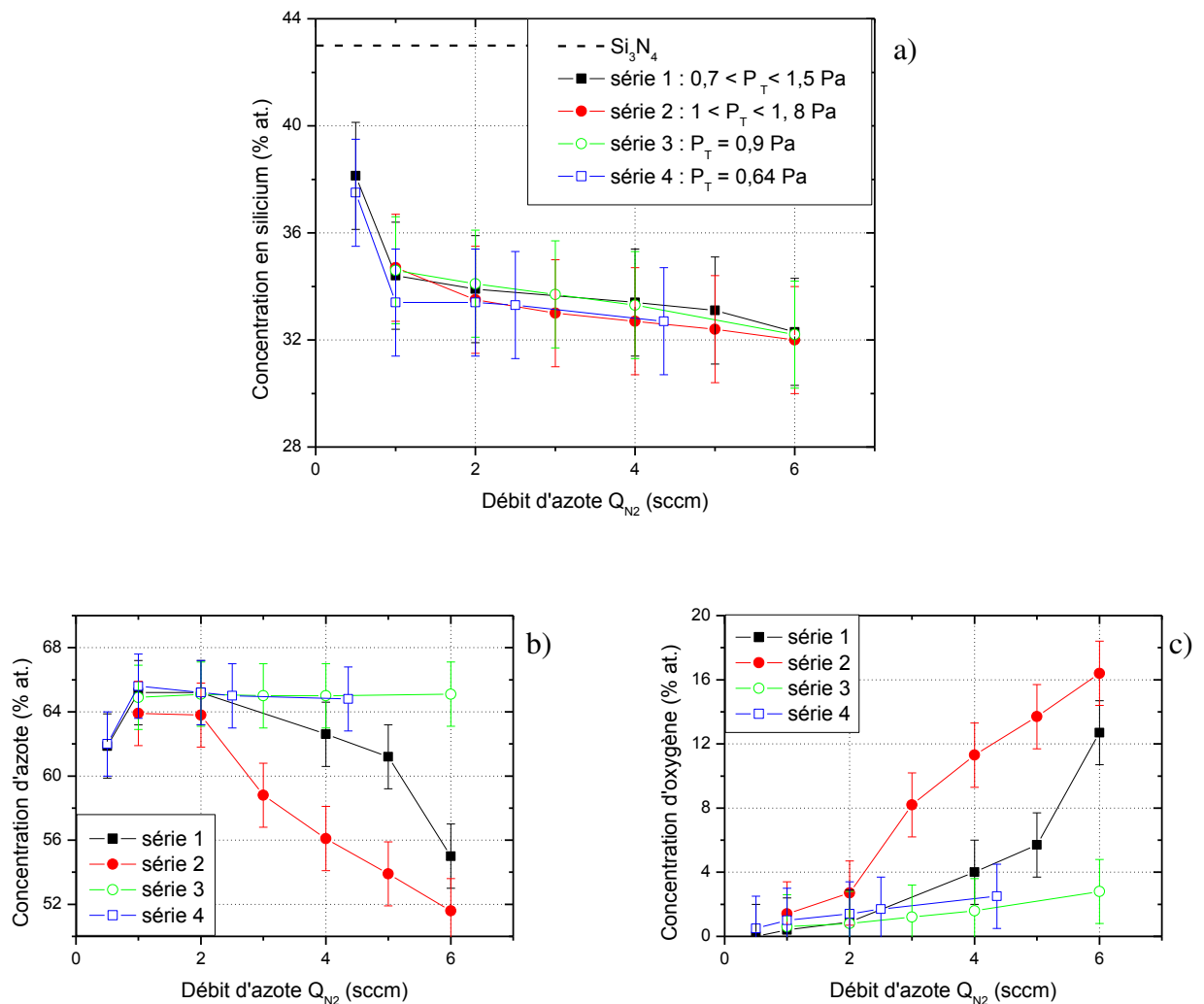


Figure 2.3 : Composition chimique des films  $\text{SiN}_y$  en fonction du débit d'azote : concentration atomique en a) silicium, b) azote et c) oxygène.

Au vu de ces résultats, il apparaît que les films réalisés dans les conditions des séries 1 à 4 sont tous sous stœchiométriques en silicium avec 32 à 38 % at. (Figure 2.3 a). Pour un faible débit d'azote de 0,5 sccm, la composition en silicium dans le film se rapproche de celle de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  avec 38

% at. Pour des débits d'azote supérieurs à 0,5 sccm, la concentration en Si reste quasiment constante, proche de 33% at.

En revanche, l'augmentation du débit d'azote au delà de 0,5 sccm laisse apparaître deux catégories de films. Dès lors que les films sont réalisés selon les séries à pression totale constante soit 0,64 Pa, soit 0,9 Pa (séries 3 et 4), ils présentent tous des compositions en azote constantes et proches de 65 % at. (Figure 2.3 b) associés à un très faible taux d'oxygène 1 à 2 % at. (Figure 2.3 c). Par ailleurs, pour les séries utilisant une pression totale variable soit 0,7 à 1,5 Pa et 1 à 1,8 Pa (série 1 et 2), les films voient les concentrations atomiques en azote diminuer de 65 % à 52 % (Figure 2.3 b) au profit d'une augmentation surprenante de la concentration atomique en oxygène de 1 à 16 % (Figure 2.3 c). Si quelques % at. d'oxygène pour les films des séries 3 et 4 peuvent être considérés comme la limite de détection de l'EDS, en revanche les % at. plus élevés pour les séries 1 et 2 sont significatifs et en quantité non négligeable. En conséquence, le procédé conventionnel de pulvérisation cathodique utilisé ici pour les quatre séries dans lequel le débit d'azote est introduit en continu, permet l'élaboration de nitrure de silicium dans une fenêtre de débit d'azote très étroite et inférieur à  $Q_{N_2} = 1$  sccm. Ce même procédé avec des débits plus élevés d'azote semble favoriser la formation de films d'oxynitrides de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  avec possibilité d'ajuster les valeurs de x et y.

La présence surprenante d'oxygène peut avoir diverses origines. D'après différentes études publiées [18,73], elle peut être due :

- aux résidus de vapeur d'eau restés dans l'enceinte de pulvérisation (la décomposition de cette vapeur d'eau est favorisée lors de l'augmentation de la pression totale),
- à une contamination par l'air des lignes de gaz (plus le débit de gaz injecté est important, plus la contamination est importante).
- incorporation de l'oxygène due à la microstructure poreuse.

Sachant que l'enthalpie de formation de  $\text{SiO}_x$  ( $-910 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [74]) est plus importante que celle de  $\text{SiN}_y$  ( $-820 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [75]), on peut supposer que même une très faible quantité d'oxygène favorisera la formation de  $\text{SiO}_x$ .

### - Morphologie

La morphologie des couches minces déposées sur silicium a été observée par microscopie électronique à balayage. La figure 2.4 représente deux fractographies transverses de la série 1. La première image (a) présente l'échantillon se rapprochant le plus de la stœchiométrie de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et n'ayant pas d'oxygène. La deuxième (b) est un échantillon ayant plus de 12% at. d'oxygène.

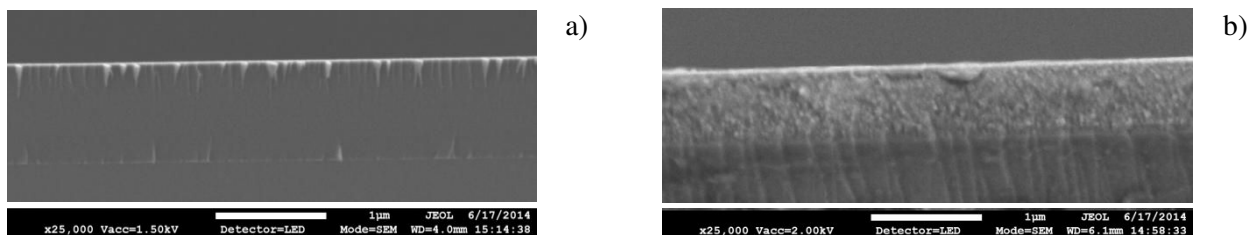


Figure 2.4 : Vues en coupe par micrographie MEB des films  $\text{SiN}_y$  de la série 1 déposés sur silicium

a)  $Q_{N_2} = 0,5 \text{ sccm}$  et b)  $Q_{N_2} = 6 \text{ sccm}$ .

Le film de  $\text{SiN}_y$  élaboré à faible débit d'azote (Figure 2.4 a) se montre dense, sans porosité. De fines fractures sont visibles sur la couche de  $\text{SiN}_y$  au niveau de ses interfaces Si- $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiN}_y$ -air. En revanche, le film de  $\text{SiN}_y$  élaboré à plus haut débit d'azote (Figure 2.4 b) se trouve quand à lui poreux. L'augmentation du débit d'azote dans l'enceinte de pulvérisation favorise la formation de porosités dans les films minces de  $\text{SiN}_y$ . Il est donc fort possible que l'augmentation du taux d'oxygène relevé par les mesures EDS des films provienne de ces porosités de plus en plus présentes lorsque le débit d'azote et la pression totale augmentent.

### - Propriétés optiques

Les propriétés optiques (indice de réfraction et band gap optique) ont été obtenues grâce aux mesures de transmission des différents échantillons. L'indice de réfraction est déterminé par la méthode de Swanepoel et la "band gap" optique par la loi de Tauc (cf. chap. I, § 3.3.2 et § 3.3.3). En annexe 1 sont représentées les mesures en transmission ainsi que l'indice de réfraction des échantillons de la série 1 en fonction de la longueur d'onde. Les spectres de transmission et les indices de réfraction sont mesurés et calculés tous les nm.

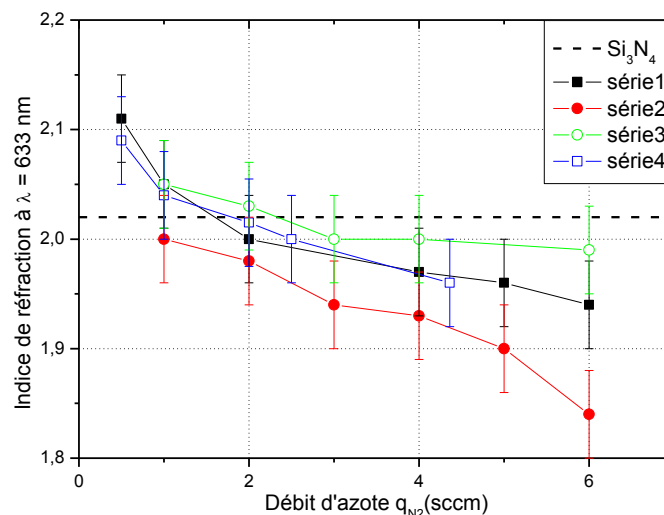


Figure 2.5 : Evolution de l'indice de réfraction à  $\lambda = 633 \text{ nm}$  en fonction du débit d'azote.

La figure 2.5 montre que quelle que soit la série, l'augmentation du débit d'azote induit une diminution de l'indice de réfraction à 633 nm pour les films déposés sur quartz. Cette diminution d'indice, de 2,11 pour le plus élevé à 1,86 pour le plus faible, semble être corrélée à l'augmentation de la teneur en oxygène. Même les films des séries 3 et 4, pour lesquels la teneur en oxygène pouvait apparaître comme négligeable, présentent cette diminution de l'indice de réfraction de 2,1 à 1,96.

Par conséquent, tous les films renfermant une quantité d'oxygène non négligeable (de l'ordre du pourcentage atomique) ont leur indice de réfraction affecté, à l'exception des films réalisés à  $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$ . Sachant que l'indice de réfraction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorphe à 633 nm est de 2,02 [76,77], il est possible d'identifier les films ayant des teneurs en oxygène inférieures à 1%, à des films de nitrure

de silicium type  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . En revanche, pour les autres films ayant des teneurs en oxygène supérieures à 1%, il est réaliste de les envisager comme des mélanges, soit de nitrure de silicium et d'oxynitrure de silicium d'indice plus faible que celui du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , soit de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium d'indice de réfraction égal à 1,46 [69,76].

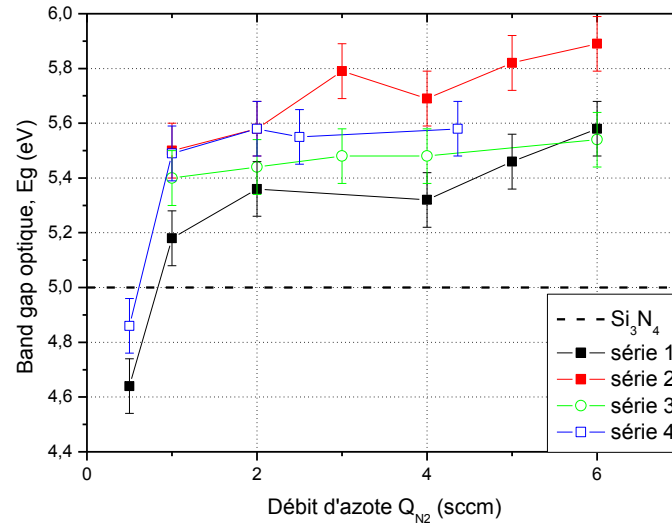


Figure 2.6 : Evolution de la band gap optique indirecte en fonction du débit d'azote.

La figure 2.6 présente quelle que soit la série, une situation inverse à la précédente avec une augmentation de la bande gap optique lors de l'augmentation du débit d'azote. Cette augmentation de  $E_g$  de 4,6 eV pour la plus faible à 5,9 eV pour la plus élevée peut être également corrélée à l'augmentation de la concentration en oxygène. Les films ayant une teneur en oxygène inférieure à 1% ont tendance à présenter une bande gap proche de celle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  égale à 5 eV [25,69]. En revanche pour les concentrations plus importantes, les films voient leur band gap augmenter. Nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une évolution liée à une loi des mélanges (le band gap optique du  $\text{SiO}_2 = 9$  eV [69]).

La figure 2.7 représente l'évolution de l'indice de réfraction et la composition chimique de la série 1 en fonction du débit d'azote injecté dans l'enceinte de pulvérisation. D'après les mesures EDS, en injectant uniquement comme gaz réactif l'azote, nos échantillons élaborés sont des oxynitrures de silicium et non des nitrures de silicium comme souhaité. Les couches minces d'oxynitrure de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  réalisées dans la série 1, présentent des compositions qui varient de  $0 < x < 0,39$  et  $1,89 > y > 1,62$ . La stoechiométrie du nitrure de silicium étant égale à  $\text{SiN}_{1,33}$ , les échantillons sont sous-stoechiométriques en silicium. De plus, la diminution de l'indice de réfraction est sûrement corrélée à l'augmentation de l'oxygène présent dans les couches minces. Afin de confirmer cette hypothèse, des calculs théoriques seront exposés à la fin de ce chapitre pour mieux comprendre comment peuvent s'insérer ces atomes (azote et oxygène) dans la structure de nos films. Ces calculs permettront aussi de pouvoir appréhender l'indice de réfraction de nos films et leurs compositions chimiques.

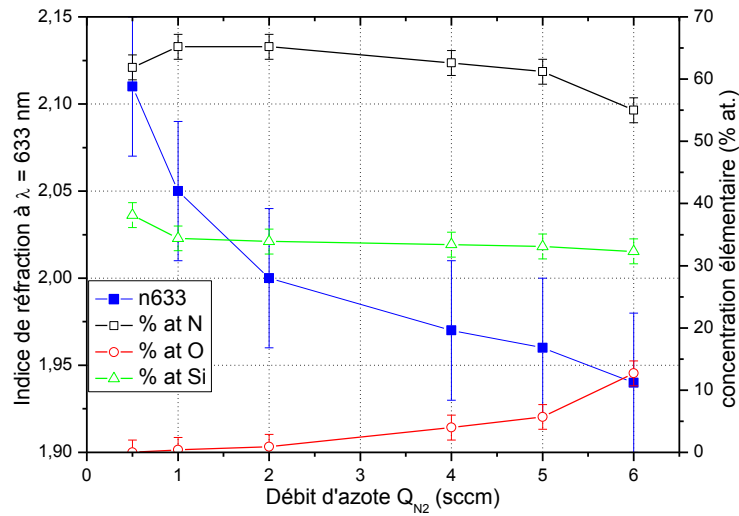


Figure 2.7 : Evolution de l'indice de réfraction à  $\lambda = 633$  nm et de la composition chimique en fonction du débit d'azote pour la série 1.

## 2.2. Etude de la tension BIAS

### 2.2.1. Procédé d'élaboration

#### - Conditions de dépôt

La tension d'auto-polarisation du porte-substrat varie de 0 à - 200 V. Le but est de savoir si les propriétés optiques des films minces peuvent être améliorées par cette technique. Pour cette série, les conditions de pulvérisation sont celles utilisées pour élaborer l'échantillon de la série 1 avec un débit d'azote de 1 sccm (en résumé :  $P = 50$  W,  $Q_{Ar} = 3$  sccm,  $Q_{N_2} = 1$  sccm). Ces conditions ont été choisies car ce sont celles qui permettaient d'élaborer l'échantillon avec l'indice de réfraction le plus élevé. En effet, lors de l'élaboration de cette série avec une tension BIAS, les échantillons avec des débits d'azote inférieurs à 1 sccm n'avaient pas encore été réalisés et caractérisés.

#### - Vitesse de dépôt

L'influence de la tension BIAS sur la vitesse de dépôt est représentée dans la figure 2.8. Au dessus d'une tension BIAS de 50 V, on observe une densification des couches minces parallèlement à une diminution de la vitesse de dépôt. Pour une tension BIAS trop forte (supérieur à 150V) une re-pulvérisation du matériau déposé est observable. Cette re-pulvérisation devient majoritaire pour l'échantillon préparé avec une tension de 200V où une forte diminution de la vitesse de dépôt est mesurée (de 400 à 260  $\text{nm.h}^{-1}$ ).

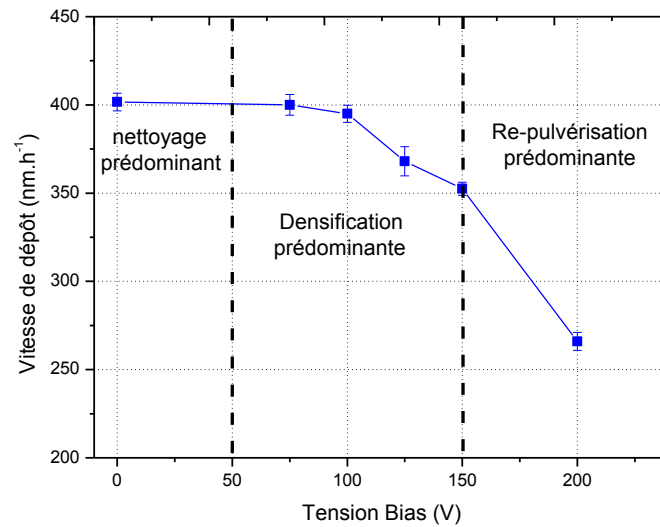


Figure 2.8 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la tension BIAS appliquée au substrat.

En résumé, trois phénomènes se produisent lorsque la tension BIAS augmente :

- à faible tension BIAS (jusqu'à environ 50 V), la faible énergie des ions arrivant sur le substrat, lors de la croissance de la couche, provoque un simple nettoyage par désorption de particules de gaz ayant été adsorbées,
- pour des tensions BIAS entre 50 et 150 V, la densification du film est favorisée avec une faible baisse de la vitesse de dépôt,
- au delà de 150 V de tension BIAS, les ions  $\text{Ar}^+$ , plus énergétiques, produisent la re-pulvérisation du film déposé.

En réalité, ces trois phénomènes se produisent simultanément mais à des proportions différentes selon l'énergie des ions fixés par la tension BIAS appliquée [17,78].

### 2.2.2. Caractérisations

#### - Composition chimique & propriétés optiques

L'influence de la tension BIAS sur la composition chimique et les propriétés optiques est représentée sur la figure 2.9. Malgré une nette influence de cette tension sur la vitesse de dépôt, la composition et les propriétés optiques des films ne changent quasiment pas.

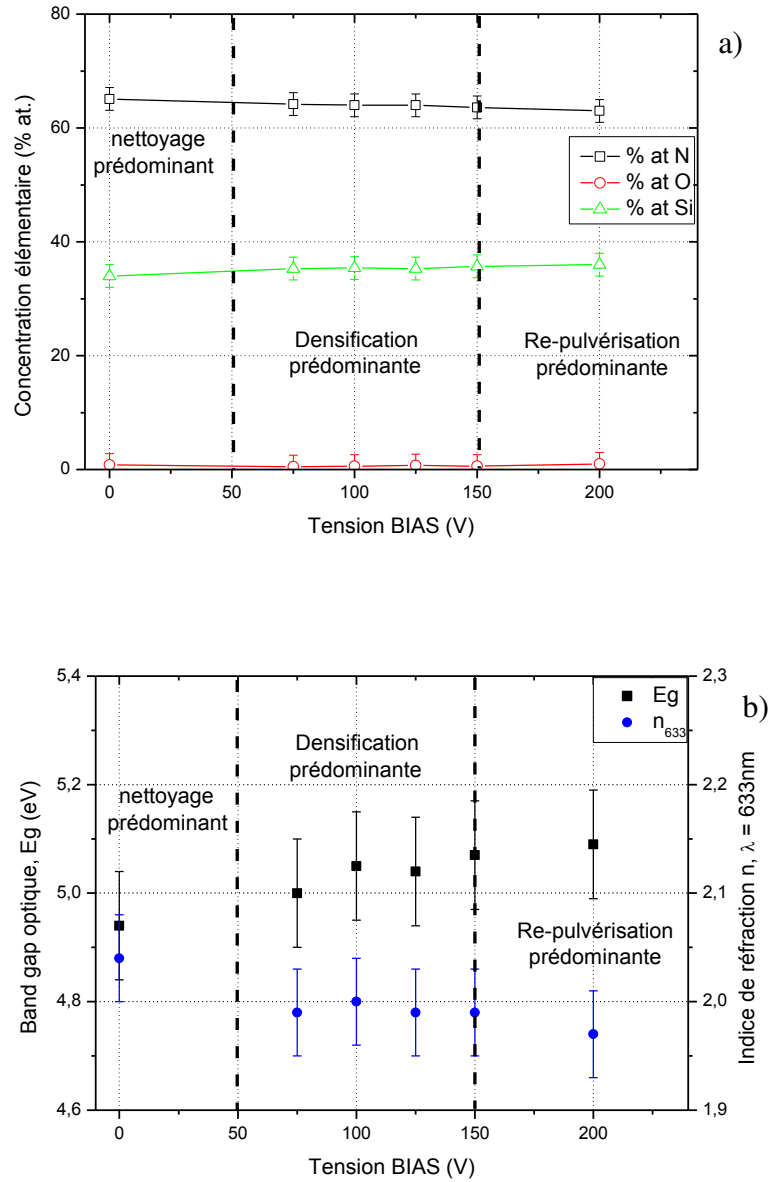


Figure 2.9 : Evolution a) de la composition chimique et b) de la band gap et de l'indice de réfraction en fonction de la tension BIAS appliquée au substrat.

Une augmentation de la tension BIAS provoque une très faible augmentation de la concentration atomique de silicium et d'oxygène tout en diminuant celle de l'azote dans les films minces (Figure 2.9 a). Cette faible augmentation de la concentration atomique d'oxygène peut être corrélée à la faible augmentation de 4,96 à 5,09 eV de la band gap optique et à la faible diminution de 2,04 à 1,97 de l'indice de réfraction (Figure 2.9 b) observées pour ces films.

Finalement, ces résultats révèlent trois populations de films :

- une tension BIAS faible ou inexistante donne des films de  $\text{SiN}_y$  sans oxygène, avec un indice de réfraction proche de 2,04 et un band gap optique de 4,96 eV,
- une tension BIAS comprise entre 50 et 150 V rend les films plus denses avec des propriétés optiques stables dont l'indice de réfraction est proche de 2 et une band gap optique voisine de 5,05 eV,
- une tension BIAS plus élevée semble incorporer peu d'oxygène (< 1 % at.) lors de la re-pulvérisation et dégrade légèrement les propriétés optiques des films.

En conclusion, la tension BIAS a plutôt un effet négatif sur les propriétés optiques recherchées pour l'application d'un revêtement antireflet. La suite de cette étude portera donc sur les films réalisés sans appliquer une tension BIAS lors de leur élaboration.

## 2.3. Etude de l'épaisseur

### - Conditions de dépôt

Le but est d'étudier le comportement des propriétés optiques en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Le temps de dépôt a donc été changé. Pour cette série, les conditions de dépôt ont été choisies afin d'obtenir le film ayant les meilleures caractéristiques optiques pour réaliser des multicouches antireflets. En procédé conventionnel, ces conditions pour le film de  $\text{SiN}_y$  sont donc les suivantes :  $P = 50 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$ . Elles correspondent au film de la série 1 avec un débit d'azote de 0,5 sccm. La vitesse de dépôt est de  $440 \text{ nm.h}^{-1}$  et sa composition correspond à  $\text{SiN}_{1,62}$  (film sans oxygène).

### - Propriétés optiques

La figure 2.10 montre les différents spectres de transmission dans les longueurs d'onde du visible suivant l'épaisseur de l'échantillon. Diminuer l'épaisseur du film mince permet de décaler le seuil d'absorption vers les longueurs d'onde de l'ultra-violet. D'après ces travaux [79,80], le décalage du seuil d'absorption vers les longueurs d'onde élevées lors de l'augmentation de l'épaisseur peut être attribuée à une amélioration de la cristallisation du film provoquant l'augmentation de l'absorption de celui-ci.



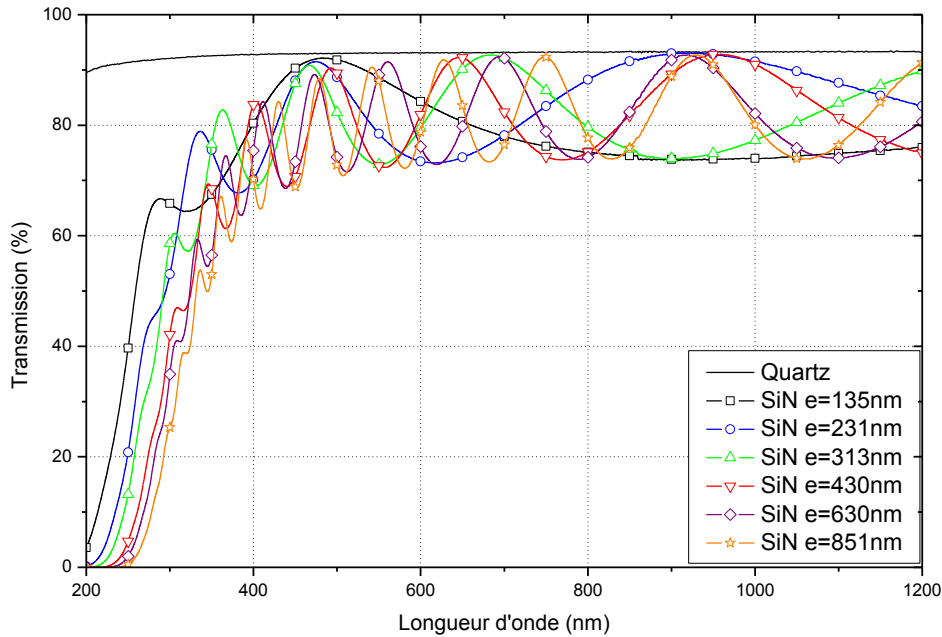


Figure 2.10 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde dans le domaine du visible-proche IR pour les différentes épaisseurs des films de  $\text{SiN}_{1.62}$ .

L'évolution des propriétés optiques en fonction de l'épaisseur du film mince de  $\text{SiN}_y$  est représentée dans la figure 2.11. Cette influence est très faible sur l'indice de réfraction, ce qui est souhaitable pour réaliser ensuite des multicouches antireflets. En effet dans ces multicouches, l'épaisseur des couches peut varier de quelques nanomètres à une ou deux centaines de nanomètres. En revanche, la band gap optique diminue de 5,64 eV pour les faibles épaisseurs à environ 5,05 eV pour les épaisseurs les plus importantes. La band gap optique étant déterminée grâce au spectre d'absorption du film, le décalage du seuil d'absorption vers les hautes longueurs d'onde pour les films épais abaisse leur band gap optique.

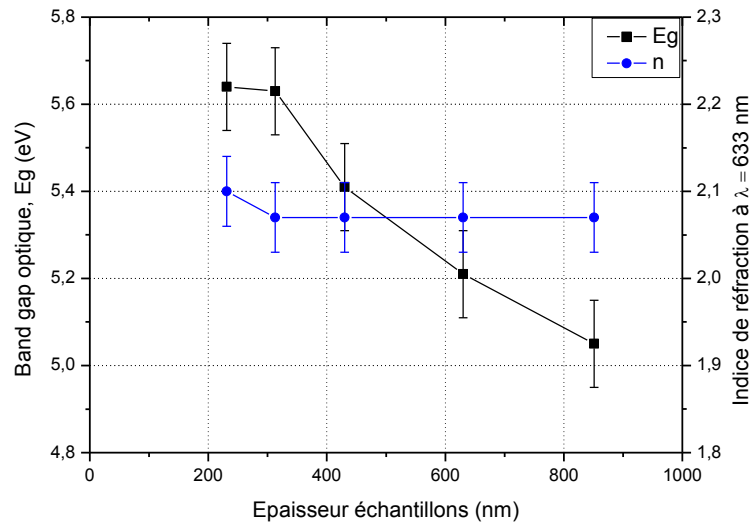


Figure 2.11 : Evolution de l'indice de réfraction et de la band gap en fonction de l'épaisseur du film mince de  $\text{SiN}_y$ .

L'étude des propriétés des films minces de  $\text{SiN}_y$  élaborés en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel a permis de déterminer les meilleures conditions de pulvérisation conventionnel pour former un film mince ayant le plus haut indice de réfraction possible tout en restant transparent. Les conditions de pulvérisation retenues pour la couche mince de  $\text{SiN}_y$  sont :  $P = 50$  W,  $Q_{\text{Ar}} = 3$  sccm,  $Q_{\text{N}_2} = 0,5$  sccm et  $P_T = 0,7$  Pa. Dans ces conditions, le film présente un indice de réfraction de 2,07. Cette couche mince servira à essayer d'élaborer des multicouches antireflets performantes en pulvérisation cathodique par procédé conventionnel.

### 3. Elaboration et caractérisation des films $\text{SiN}_y$ en mode gaz pulsé

Après avoir étudié les caractéristiques des couches minces obtenues en procédé conventionnel, d'autres séries ont été réalisées en pulvérisation cathodique magnétron avec le procédé RGPP pour essayer d'améliorer et de comparer les propriétés des films minces de  $\text{SiN}_y$  en fonction des conditions de dépôt. Ce procédé de pulvérisation permet d'introduire les gaz réactifs de manière pulsée alors que les gaz sont introduits de manière constante et continue dans le temps, pour le procédé conventionnel. Il permettra de mieux contrôler la quantité de gaz réactif introduite dans l'enceinte de pulvérisation pendant le dépôt.

### 3.1. Procédés d'élaboration RGPP

Les dépôts sont réalisés sur silicium et sur quartz pour une épaisseur de référence d'environ 700 nm. Sachant que la pulvérisation cathodique en procédé RGPP permet de mieux contrôler la quantité de gaz réactif injecté dans l'enceinte, les caractéristiques des films minces de nitrure de silicium pourraient être améliorées.

Tous les essais en procédé RGPP ont été réalisés avec un signal de forme exponentielle comme représenté sur la figure 2.12, une puissance de 50 W et un débit d'argon constant de  $Q_{\text{Ar}}=3\text{sccm}$ . Le choix d'utiliser le signal exponentiel a été effectué après quelques recherches et réflexions car c'est le signal le plus polyvalent. En effet, il permet de choisir de nombreux créneaux d'introduction de gaz réactif compris entre le créneau carré et triangulaire en changeant simplement l'un de ses paramètres, en particulier  $\tau_{\text{mou}}$  et  $\tau_{\text{des}}$ .

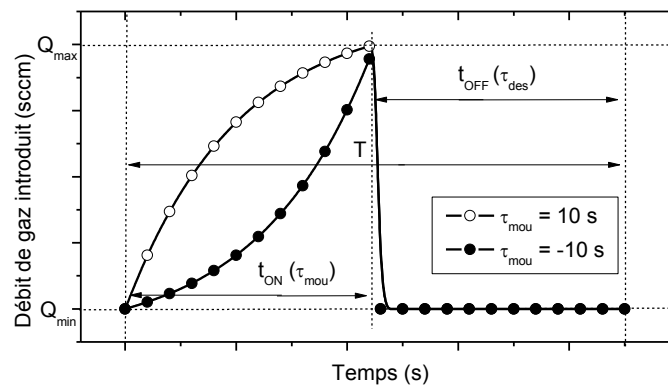


Figure 2.12 : Forme du signal exponentiel utilisée en procédé RGPP.

Le signal exponentiel possédant plusieurs paramètres, il faut choisir sa période ( $T$ ) avec le temps d'injection ( $t_{\text{ON}}$ ) et le temps de coupure ( $t_{\text{OFF}}$ ) puis les temps d'augmentation et de diminution du débit de gaz ( $\tau_{\text{mou}}$  et  $\tau_{\text{des}}$ ) et enfin les débits minimum et maximum de gaz injecté ( $Q_{\text{min}}$  et  $Q_{\text{max}}$ ). Pour les différentes séries, les paramètres inchangés sont la période  $T = 45$  s et le temps de descente  $\tau_{\text{des}} = 0,1$  s, L'influence des autres paramètres a donc été étudiée.

### 3.2. Etude du débit maximum d'azote ( $Q_{\text{N}_2,\text{max}}$ )

#### 3.2.1. Procédé d'élaboration

##### - Conditions de dépôt

Dans ces deux premières séries, l'étude se fait en changeant le débit d'azote maximum injecté dans l'enceinte de pulvérisation suivant deux temps  $\tau_{\text{mou}} = 10$  s et  $-10$  s. Les différents paramètres du signal exponentiel utilisé sont résumés dans le tableau 2.3.

Nom	Paramètres temporels (s)		Débit azote (sccm)
Procédé conventionnel			$Q_{\text{N}_2}$ constant
RGPP 1	$T = 45$ $t_{\text{ON}} = 20$	$\tau_{\text{mou}} = 10$ $\tau_{\text{des}} = 0,1$	$Q_{\text{N}_2, \text{max}} = 0,75, 1 \text{ et } 1,5$ $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,3$
RGPP 2	$T = 45$ $t_{\text{ON}} = 20$	$\tau_{\text{mou}} = -10$ $\tau_{\text{des}} = 0,1$	$Q_{\text{N}_2, \text{max}} = 0,75, 1 \text{ et } 1,5$ $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,3$

Tableau 2.3 : Paramètres du signal exponentiel pour les dépôts réalisés à débit maximum variable, comparés au procédé conventionnel.

La figure 2.13 représente la quantité d'azote injectée par période en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte. L'augmentation du débit d'azote maximum  $Q_{\text{N}_2, \text{max}}$  augmente la quantité d'azote introduite par période dans l'enceinte de pulvérisation. De plus, il apparaît que diminuer le  $\tau_{\text{mou}}$  du signal exponentiel permet de diminuer la quantité d'azote introduite par période lors du dépôt (RGPP 2 comparé au RGPP 1).

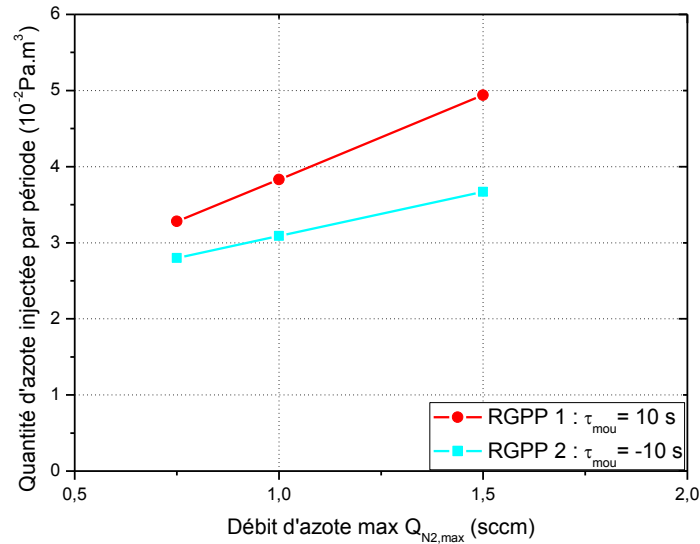


Figure 2.13 : Evolution de la quantité d'azote injectée par période en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation pour les séries RGPP 1 et 2.

#### - vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt en fonction du débit maximum d'azote injecté dans l'enceinte de pulvérisation est représentée dans la figure 2.14. L'augmentation du débit  $Q_{\text{N}_2, \text{max}}$  diminue la vitesse de dépôt des films minces et la diminution de  $\tau_{\text{mou}}$  augmente la vitesse de dépôt. La vitesse de dépôt des films élaborés en RGPP (RGPP 1 et RGPP 2) est plus importante que celle des films élaborés en procédé conventionnel. Cela vient du fait que la quantité totale d'azote introduite dans l'enceinte de pulvérisation lors du procédé RGPP est plus faible que lors du procédé conventionnel. De la même manière, diminuer le  $\tau_{\text{mou}}$  (RGPP 2 comparé au RGPP 1) du signal exponentiel permet de diminuer la quantité d'azote introduite lors du dépôt et donc d'augmenter la vitesse de dépôt.

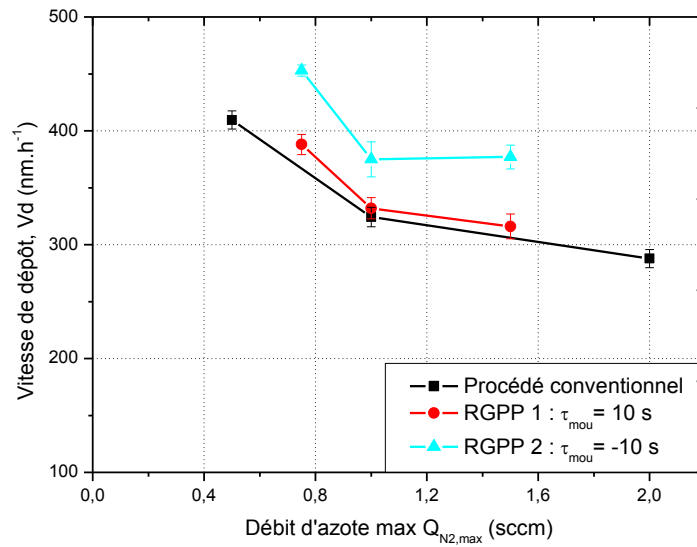


Figure 2.14 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation, comparée à celle obtenue en procédé conventionnel.

### 3.2.2. Caractérisations

#### - Composition chimique

La figure 2.15 présente l'évolution des concentrations atomiques en silicium et en azote dans les films  $\text{SiN}_y$  pour différents procédés en fonction du débit d'azote introduit. Les compositions atomiques des films restent proches de 40 % at. de silicium (Figure 2.16 a) et 60 % at. d'azote (Figure 2.16 b) pour les procédés RGPP. Il apparaît donc quelques changements notables et intéressants par rapport aux films élaborés par procédé conventionnel qui eux sont plutôt de l'ordre de 36 % at. de Si et 64 % at. de N. De plus, de manière systématique avec la baisse du  $\tau_{\text{mou}}$ , la teneur en azote diminue et la teneur en silicium augmente. Les valeurs obtenues pour  $\tau_{\text{mou}} = -10$  s, sont de l'ordre de 58 % at. d'azote et 42 % at. de silicium s'approchant de celle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (57 % at. N et 43 % at. Si). Cette diminution du  $\tau_{\text{mou}}$  permet de diminuer la quantité d'azote injectée par cycle afin d'ajuster la teneur en azote dans les films. Comparé au procédé conventionnel, le procédé RGPP 2 permet une amélioration de la stœchiométrie des films de nitrure de silicium et ceci surtout pour les débits d'azote maximum utilisés de 0,75 et 1 sccm.

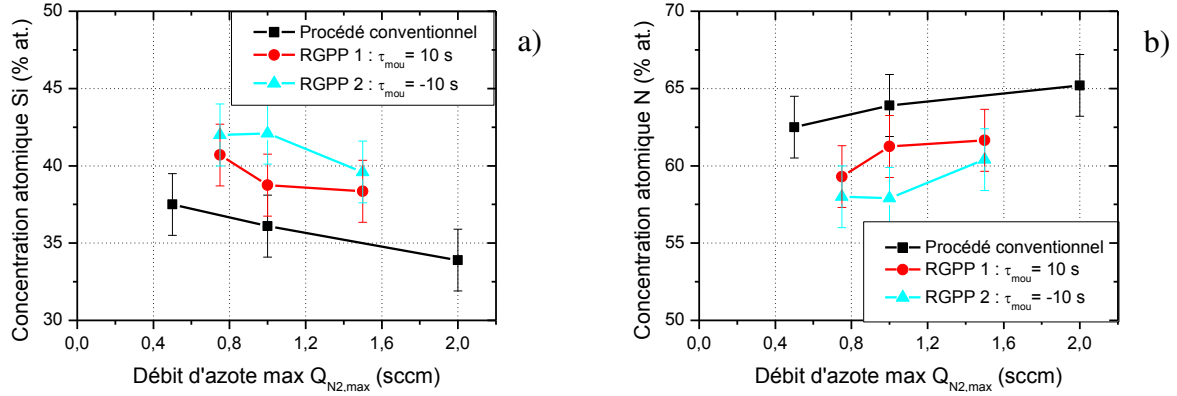


Figure 2.15 : Evolution de la concentration atomique a) de silicium et b) d'azote en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation, lors des procédés conventionnels, RGPP 1 et RGPP 2.

### - Propriétés optiques

La figure 2.16 montre différents spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde obtenus en procédé conventionnel et RGPP. Dès l'instant où l'on diminue le débit d'azote que ce soit en procédé conventionnel ou RGPP, le seuil d'absorption du film augmente vers les grandes longueurs d'onde, et la transmission des films diminue, ce qui est dû à une absorption plus grande. Cette absorption est plus importante pour les films élaborés en RGPP avec une faible quantité d'azote injecté ( $\tau_{\text{mou}} = -10$  s). L'absorption peut être reliée à la teneur en silicium présent dans les films de  $\text{SiN}_y$ . Plus celle-ci sera importante, plus l'absorption le sera aussi. Cette augmentation de l'absorption jouera un rôle important dans la transparence des films de  $\text{SiN}_y$ .

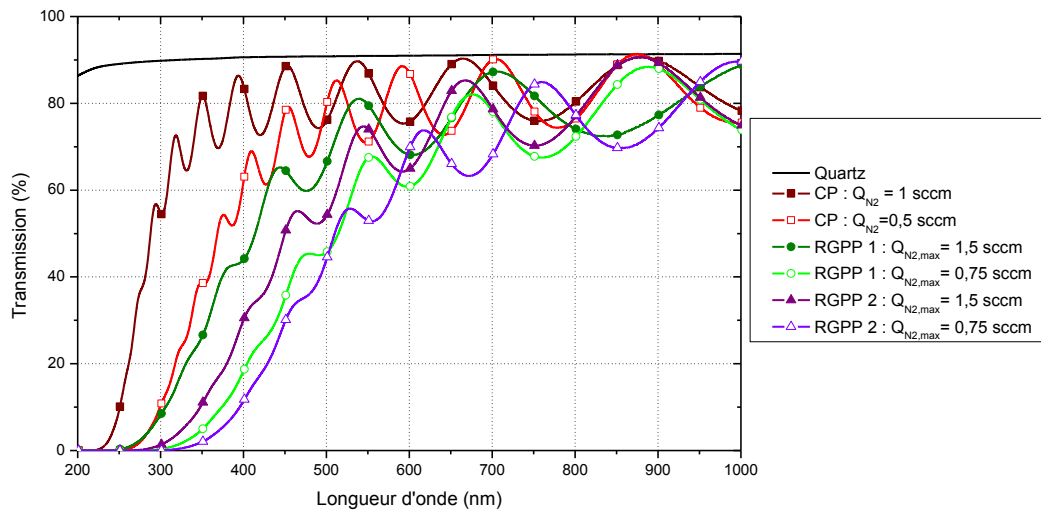


Figure 2.16 : Evolution du spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde des procédés conventionnels, RGPP 1 et RGPP 2.

L'influence du débit maximum d'azote, introduit dans l'enceinte de pulvérisation, sur l'indice de réfraction à 633 nm et la band gap optique est représentée respectivement dans les figures 2.17 et 2.18. La diminution du débit  $Q_{\text{N}_2\text{max}}$  pour les films RGPP permet d'augmenter l'indice de réfraction de 2,13 à 2,23 (cf. figure 2.8). Le procédé RGPP est donc intéressant pour augmenter l'indice de réfraction comparé au procédé conventionnel où l'indice de réfraction le plus important est de 2,11. De plus, l'indice de réfraction a tendance à être plus élevé pour les films avec un  $\tau_{\text{mou}} = -10$  s (RGPP 2). La situation de la band gap optique est inverse à celle de l'indice de réfraction avec une diminution de 4,5 à 4 eV pour les procédés RGPP tandis qu'en procédé conventionnel elle est autour de 5 eV (cf. figure 2.9). Cette augmentation de l'indice de réfraction et la diminution de la band gap semblent se corrélérer à l'augmentation de la teneur en silicium dans les films.

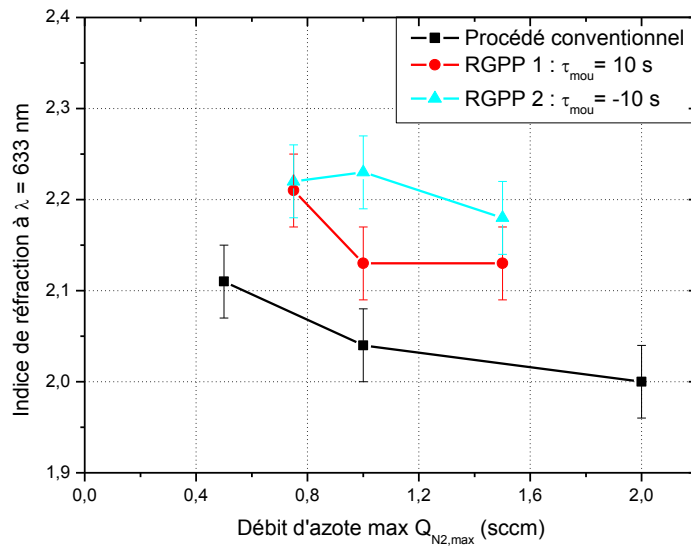


Figure 2.17 : Evolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation lors des procédés conventionnels, RGPP 1 et RGPP 2.

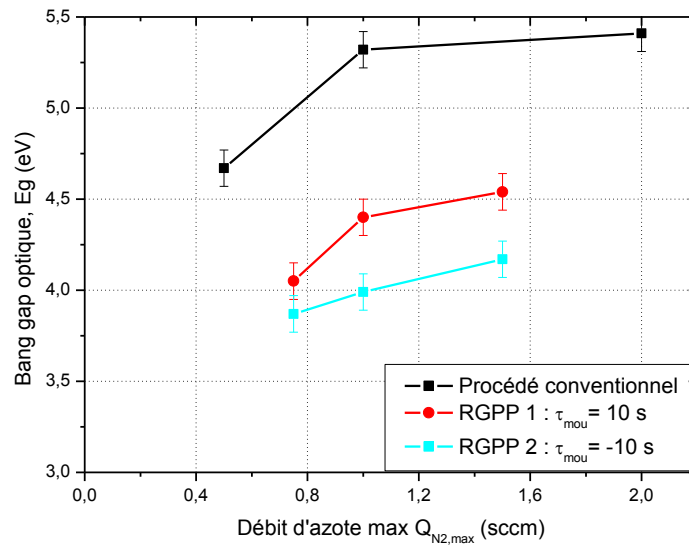


Figure 2.18 : Evolution de la band gap optique en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation.

### 3.3. Etude du temps d'injection d'azote ( $t_{ON}$ )

#### 3.3.1. Procédé d'élaboration

##### - Conditions de dépôt

Dans deux autres séries, l'étude se fait en changeant la durée d'injection du gaz introduit  $t_{ON}$  dans l'enceinte de pulvérisation suivant un temps  $\tau_{mou} = 10$  s et deux débits minimum  $Q_{N_2,min} = 0,3$  et  $0,2$  sccm. Les différents paramètres du signal exponentiel utilisé sont résumés dans le tableau 2.4.

Nom	Paramètres temporels (s)		Débit azote (sccm)
Procédé conventionnel			$Q_{N_2}$ constant = 1
RGPP 3	$T = 45$ $t_{ON} = 10, 20, 30$ et 40	$\tau_{mou} = 10$ $\tau_{des} = 0,1$	$Q_{N_2,max} = 1$ $Q_{N_2,min} = 0,3$
RGPP 4	$T = 45$ $t_{ON} = 10, 20, 30$ et 40	$\tau_{mou} = 10$ $\tau_{des} = 0,1$	$Q_{N_2,max} = 1$ $Q_{N_2,min} = 0,2$

Tableau 2.4 : Paramètres du signal exponentiel pour les dépôts réalisés avec un temps  $t_{ON}$  variable, comparés au procédé conventionnel.

La figure 2.19 représente la quantité d'azote injectée par période en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte. Un long temps  $t_{ON}$  augmente la quantité d'azote introduite par période dans l'enceinte de pulvérisation. De plus, il apparait que diminuer le débit



d'azote minimum  $Q_{\text{N}_2, \text{min}}$  permet de réduire la quantité d'azote introduite par période lors du dépôt (RGPP 3 comparé au RGPP 4).

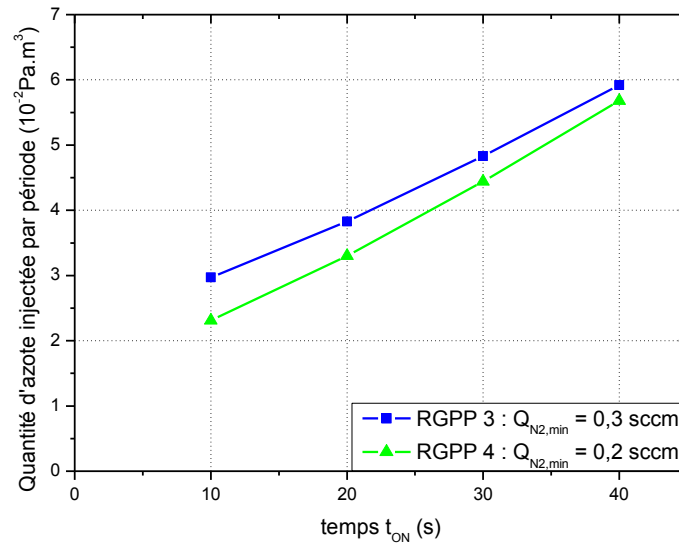


Figure 2.19 : Evolution de la quantité d'azote injectée par période en fonction du débit maximum d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation séries RGPP 3 et 4.

#### - Vitesses de dépôt

La vitesse de dépôt tend à diminuer quand le temps d'injection  $t_{\text{ON}}$  du gaz réactif dans l'enceinte de pulvérisation augmente comme observé dans la figure 2.20. La vitesse de dépôt de la série RGPP 3 élaborée avec un  $Q_{\text{N}_2, \text{min}}$  d'azote de 0,3 sccm diminue d'environ  $390 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$  à  $320 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$  se rapprochant ainsi de la vitesse de dépôt de l'échantillon élaboré en procédé conventionnel. La diminution de la vitesse de dépôt de la série RGPP 4 élaborée avec un  $Q_{\text{min}}$  d'azote de 0,2 sccm est identique (soit environ  $70 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ ) mais la valeur initiale pour le  $t_{\text{ON}} = 10 \text{ s}$  est d'environ  $430 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$  au lieu de  $390 \text{ nm} \cdot \text{h}^{-1}$ . Cette diminution de la vitesse de dépôt entre la série 3 et la série 4 provient de la diminution de la quantité d'azote introduite dans l'enceinte de pulvérisation lors de la baisse du débit  $Q_{\text{N}_2, \text{min}}$ . De même, la diminution de la vitesse de dépôt lors de l'augmentation du temps  $t_{\text{ON}}$  peut être expliquée par l'augmentation de la quantité d'azote introduite dans l'enceinte.

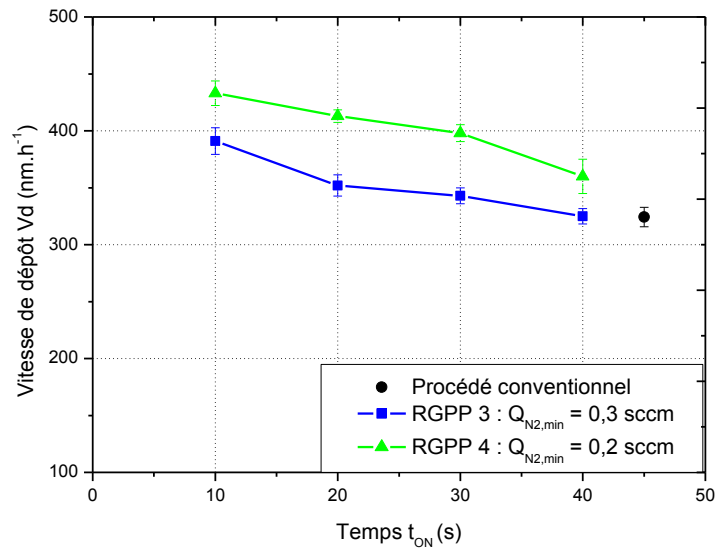


Figure 2.20 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps d'injection du gaz  $t_{\text{ON}}$  pour deux débits  $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,2$  et  $0,3 \text{ sccm}$ .

### 3.3.2. Caractérisations

#### - Composition chimique

L'influence de la durée d'injection du gaz réactif sur la composition chimique des couches minces est représentée dans la figure 2.21. Diminuer le temps  $t_{\text{ON}}$  permet de se rapprocher de plus en plus de la stœchiométrie "idéale" d'un film mince de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Il apparaît que la composition chimique des échantillons élaborés en RGPP avec un temps  $t_{\text{ON}} = 40 \text{ s}$  est très proche de l'échantillon élaboré en conventionnel soit environ 64% at. de N et 36 % at. de Si. En revanche, la diminution du temps  $t_{\text{ON}}$  permet de diminuer la teneur en azote des films. Le film de la série RGPP 4 élaboré avec un temps  $t_{\text{ON}} = 10 \text{ s}$  et un débit  $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,2 \text{ sccm}$  permet même d'obtenir la stœchiométrie du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (57% at. de N et 43 % at. de Si).

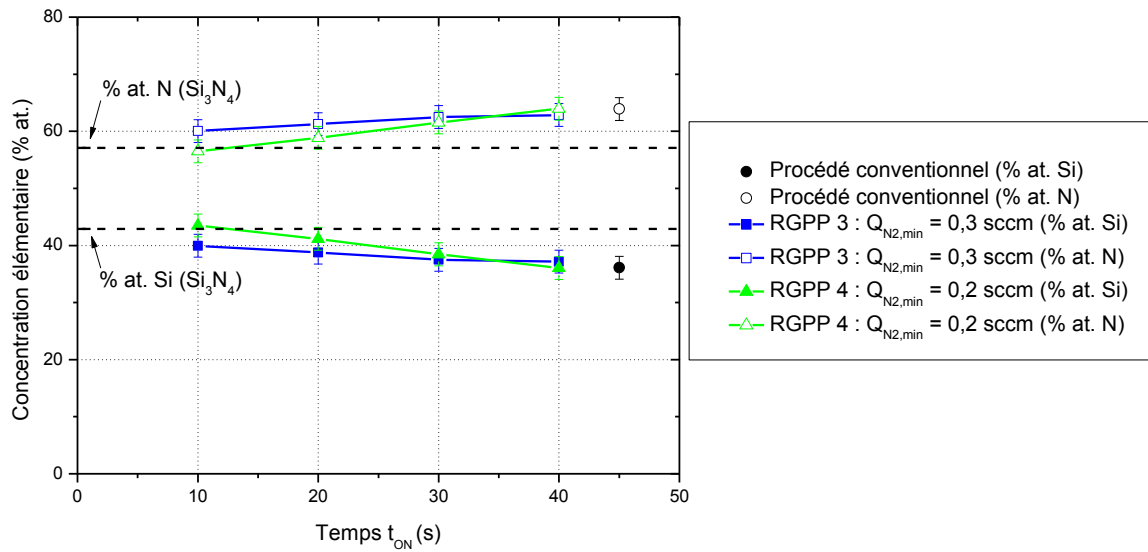


Figure 2.21 : Evolution de la composition chimique des films minces  $\text{SiN}_y$  élaborés en RGPP en fonction du temps d'injection du gaz  $t_{ON}$ .

### - Propriétés optiques

La diminution du temps  $t_{ON}$  diminue la transmission des films comme observé dans la figure 2.22. Pour les grandes périodes  $t_{ON}$  (40 s) des séries RGPP, les spectres de transmission sont très proches de ceux élaborés en procédé conventionnel (cf. figure 2.22 a). En revanche, pour des films RGPP avec un  $t_{ON}$  de 10 s, la transmission est plus faible avec un seuil de coupure se rapprochant du domaine du visible (400 nm) pour le film élaboré avec un débit  $Q_{N_2, \min} = 0,2$  sccm.

La transmission moyenne est calculée à 633 nm pour donner une indication de la transmission générale dans le visible. La figure 2.22 b) représente la transmission moyenne à 633 nm en fonction du temps  $t_{ON}$ . Il apparaît une diminution de la transmission moyenne lorsque le temps  $t_{ON}$  est réduit. Cette diminution est plus importante pour la série RGPP 4 possédant un  $Q_{N_2, \min} = 0,2$  sccm. Pour ces films avec les faibles temps  $t_{ON}$ , la transmission est en-dessous de 50% à une longueur d'onde de 633 nm. Cette forte diminution de la transmission provient d'une absorption marquée des films, elle-même liée à l'augmentation de la teneur de silicium. Ces films minces fortement absorbants ne sont plus totalement transparents dans les longueurs d'onde du visible. Ils ne permettront donc pas d'élaborer des multicouches antireflets sur des substrats transparents.

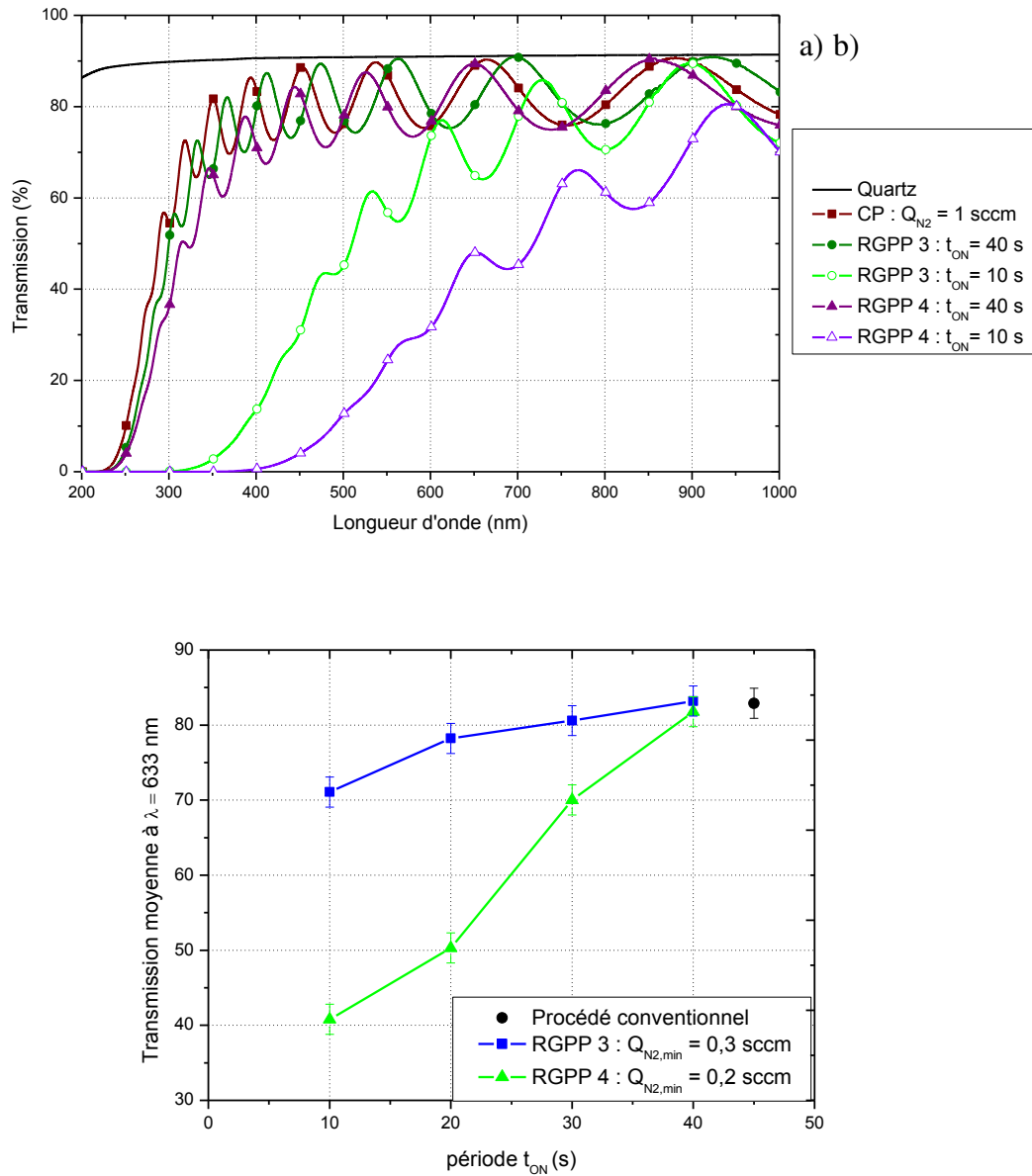


Figure 2.22 : Evolution a) des spectres de transmission et b) de la transmission moyenne à 633 nm en fonction du temps d'injection du gaz  $t_{\text{ON}}$ .

La figure 2.23 représente l'évolution de l'indice de réfraction à 633 nm pour différents procédés en fonction du temps d'introduction d'azote. Il apparaît une forte diminution de l'indice de réfraction lors de l'augmentation du temps  $t_{\text{ON}}$  que ce soit pour la série RGPP 3 ou 4. L'indice de réfraction pour les films RGPP possédant un  $t_{\text{ON}} = 40 \text{ s}$  est, comme la composition chimique et la transmission, très proche de l'indice de réfraction de l'échantillon élaboré en procédé conventionnel. En revanche, pour les autres temps  $t_{\text{ON}}$ , les indices de réfraction de la série RGPP 4 ( $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,2 \text{ sccm}$ ) sont toujours plus importants que ceux de la série RGPP 3 ( $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,3 \text{ sccm}$ ) avec un indice le plus élevé de 2,34 pour la série RGPP 4 contre 2,24 pour la série RGPP 3. L'augmentation de l'indice de réfraction provient de la teneur en silicium croissante dans les films minces qui peut être corrélée avec la diminution de la quantité d'azote introduit dans l'enceinte de pulvérisation.

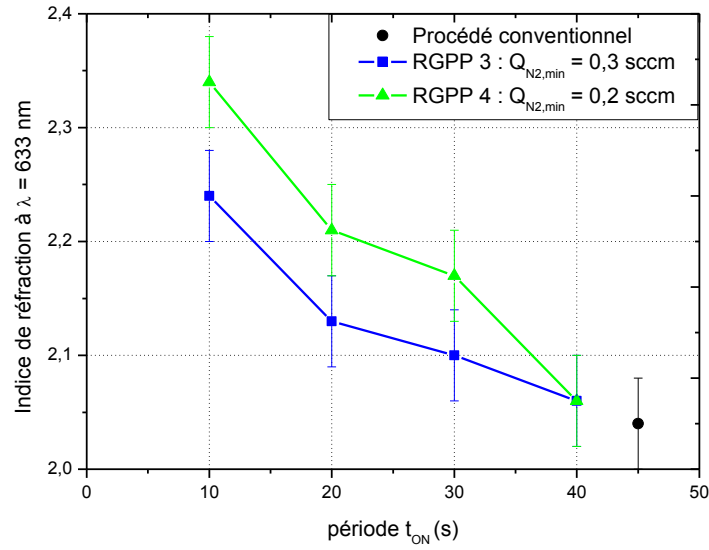


Figure 2.23 : Evolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction du temps d'injection du gaz  $t_{ON}$ .

L'évolution de la band gap optique pour différents procédés en fonction du temps d'introduction d'azote est représentée dans la figure 2.24. Inversement à l'indice de réfraction, la réduction du temps  $t_{ON}$  provoque la diminution de la band gap optique avec une tendance plus marquée pour la série RGPP 4 (5,24 à 3,33 eV) comparé à la série RGPP 3 (5,24 à 3,92 eV). Il apparaît, comme précédemment, un rapprochement entre les valeurs de la band gap optique du procédé conventionnel et des séries RGPP avec un  $t_{ON} = 40$  s. La diminution du temps  $t_{ON}$  provoquant une augmentation du seuil d'absorption dans les grandes longueurs d'onde, la band gap optique diminue. Cette diminution de la band gap provient de l'augmentation de la teneur en silicium dans les films se rapprochant ainsi de la band gap du silicium ( $E_g$  indirect Si  $\sim 1,5$  eV [69,81]).

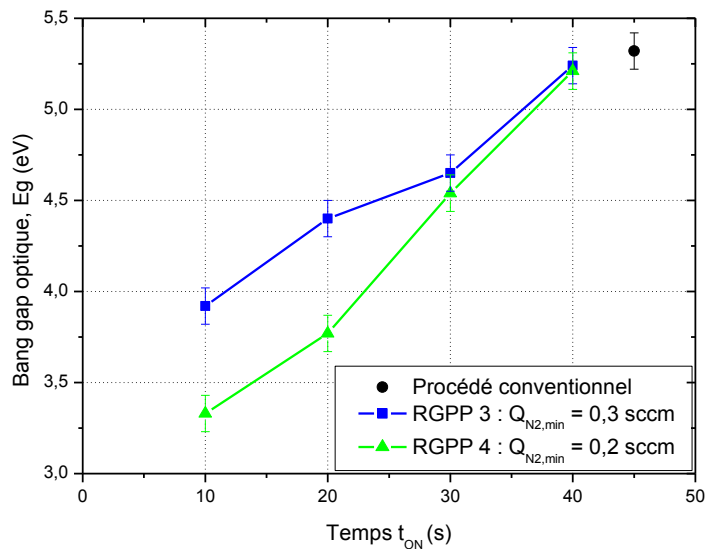


Figure 2.24 : Evolution de la band gap optique en fonction du temps d'injection du gaz  $t_{ON}$ .

### 3.4. Comparaison des différentes séries RGPP

Pour réaliser la comparaison des films des différentes séries RGPP élaborés avec un pulse exponentiel, tous les résultats précédents sont représentés suivant la quantité d'azote introduite dans l'enceinte de pulvérisation par période (T) calculée à partir de l'équation I-6 (cf. chap. I § 2.4). La figure 2.25 montre donc l'indice de réfraction à 633 nm et la composition chimique des films en fonction de la quantité d'azote injectée par période de tous les échantillons réalisés en pulvérisation cathodique en mode RGPP. Il apparaît que plus la quantité d'azote injectée par période dans l'enceinte est faible, plus la composition chimique des films se rapproche de la stœchiométrie "idéale" du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et plus l'indice de réfraction a tendance à augmenter. En effet, la baisse de la quantité d'azote injectée permet la diminution de la teneur en azote (de 64 à 57% at.) et une augmentation de la teneur en silicium (de 36 à 43 % at.). La diminution de la quantité d'azote introduite par période va donc permettre d'ajuster la teneur en azote dans les films. L'indice de réfraction étant directement relié à la composition chimique des films, il est possible grâce au procédé RGPP d'obtenir un indice de réfraction des films de  $\text{SiN}_y$  ajustable (entre 2,04 à 2,34).

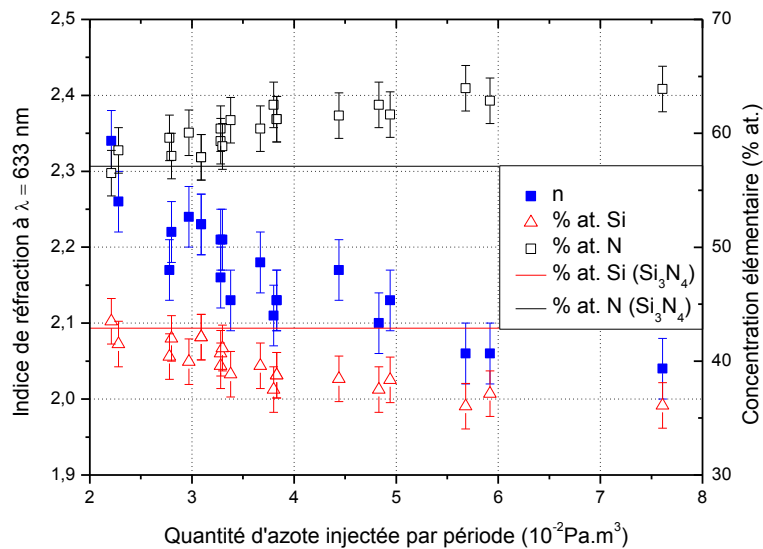


Figure 2.25 : Evolution de l'indice de réfraction et de la composition chimique des films minces de  $\text{SiN}_y$  élaborés en procédé RGPP en fonction de la quantité d'azote injectée par période dans l'enceinte de pulvérisation.

L'influence de la quantité d'azote injectée par période sur l'indice de réfraction et la transmission moyenne à 633 nm est représentée dans la figure 2.26. Comme observé précédemment, diminuer la quantité d'azote introduite par période augmente l'indice de réfraction des films de 2,04 à 2,34 mais diminue la transmission moyenne de 83 à 40%. La transmission moyenne représente la transparence des films. Pour réaliser une multicouche antireflet performante, il faut utiliser une couche transparente avec un indice de réfraction le plus élevé possible et une autre transparente avec un indice de réfraction le plus faible possible. Le procédé RGPP permet d'améliorer l'indice de réfraction des couches de  $\text{SiN}_y$  en l'augmentant mais dégrade la transmission

de celles-ci. Il faut donc trouver le meilleur compromis entre ces deux caractéristiques. L'indice de réfraction du film élaboré en procédé conventionnel étant de 2,07, l'intérêt pour les films élaborés en procédé RGPP est d'avoir des indices de réfraction supérieurs à 2,15 (films ayant une quantité d'azote inférieure à  $3,5 \times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$ ), mais il faudra garder une transmission supérieure à 70% pour pouvoir utiliser ces films.

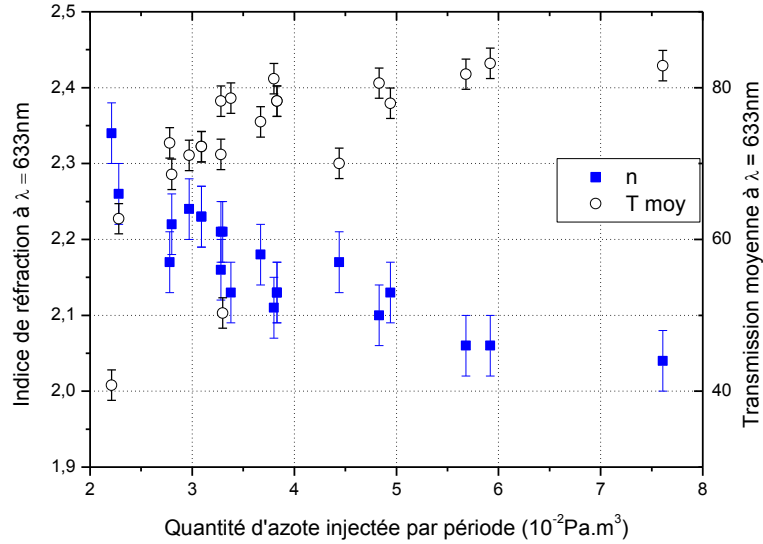


Figure 2.26 : Evolution de l'indice de réfraction et de la transmission moyenne à 633 nm des films de  $\text{SiN}_y$  élaborés en procédé RGPP en fonction de la quantité d'azote injectée par période dans l'enceinte de pulvérisation.

En conclusion, l'étude des propriétés des films minces de  $\text{SiN}_y$  élaborés en pulvérisation cathodique en procédé RGPP a permis de déterminer les meilleures conditions de pulvérisation pour former un film mince ayant le plus haut indice de réfraction possible. L'amélioration de la stœchiométrie et de l'indice de réfraction des films élaborés en RGPP peut être corrélée au meilleur contrôle de la quantité d'azote introduite dans l'enceinte de pulvérisation comparé au procédé conventionnel. Cependant, le procédé RGPP permet d'augmenter l'indice de réfraction des films de  $\text{SiN}_y$  mais va diminuer leur transparence. Au final, les conditions de pulvérisation retenues pour la couche mince de  $\text{SiN}_y$  sont :  $T = 45 \text{ s}$ ,  $t_{\text{ON}} = 10 \text{ s}$ ,  $\tau_{\text{mou}} = 10 \text{ s}$ ,  $Q_{\text{N}_2, \text{max}} = 1 \text{ sccm}$  et  $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,3 \text{ sccm}$ . Ces conditions permettront d'élaborer des films ayant un indice de réfraction de 2,24, tout en gardant une transmission moyenne à 633 nm supérieure à 71%. Cette couche mince de  $\text{SiN}_y$  élaborée par procédé RGPP servira à réaliser des multicouches antireflets plus performantes que celles élaborées en procédé conventionnel.

## 4. Elaboration et caractérisation des films $\text{SiN}_y$ par la technique GLAD

Après avoir examiné les caractéristiques des couches minces obtenues en procédé conventionnel et RGPP, deux autres séries ont été réalisées en pulvérisation cathodique magnétron par la technique GLAD (cf. chap. I, § 1.3). Lors de l'élaboration des films de  $\text{SiN}_y$  par la technique GLAD, l'optimisation des films de  $\text{SiN}_y$  élaborés en procédé RGPP n'ayant pas encore été réalisée, cette technique a été utilisée en injectant le débit de gaz d'azote en continu (procédé CP). Le but de cette étude a donc été d'observer l'impact de la technique GLAD sur les caractéristiques d'un film mince de  $\text{SiN}_y$ , ainsi que de déterminer une correspondance entre les deux dispositifs GLAD expérimentaux (classique et Moteur).

### 4.1. Procédés d'élaboration

Comme précédemment, les différents dépôts ont été réalisés sur silicium et sur quartz pour une épaisseur de 700 nm et plus. Sachant que la pulvérisation cathodique par technique GLAD permet d'incliner le substrat par rapport à la cible, les couches minces élaborées devraient être plus colonnaires et plus poreuses.

#### 4.1.1. Paramètres de dépôt

Deux séries de dépôt de  $\text{SiN}$  sont élaborées par la technique GLAD, une série par la technique GLAD classique et une par la technique appelée GLAD "Moteur" (cf. chap. I, § 2.5).

Dans la première (GLAD classique), le dispositif est un support déposé directement sur le porte-substrat de la machine de pulvérisation. Il est disposé de façon à ce que le centre du substrat soit aligné avec le centre de la source et inclinable manuellement de  $-90^\circ$  à  $+90^\circ$  tous les  $10^\circ$ .

Dans l'autre technique (GLAD Moteur), l'inclinaison du substrat se fait grâce au porte-substrat motorisé rotatif. Le centre du substrat ne sera plus exactement aligné au centre de la cible de silicium et l'angle d'inclinaison donné au moteur ne sera pas exactement l'angle d'inclinaison réel du substrat. Néanmoins, cette technique permet de ne plus ouvrir l'enceinte de pulvérisation à chaque échantillon, ce qui sera d'autant plus utile lors de la création des multicouches.

Les conditions de pulvérisation sont celles qui ont donné les meilleurs résultats en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel soit :  $P = 50 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$ . Différents angles d'inclinaison ont été testés pour élaborer des couches minces de  $\text{SiN}_y$  suivant ces deux techniques. Leurs caractéristiques sont présentées dans les paragraphes suivants.



### 4.1.2. Vitesses de dépôt

Comme représenté sur la figure 2.27, augmenter l'angle d'inclinaison du substrat par rapport à la cible diminue la vitesse de dépôt. Pour la technique GLAD classique, la vitesse de dépôt diminue de  $430 \text{ nm.h}^{-1}$  pour un angle de  $0^\circ$  à  $220 \text{ nm.h}^{-1}$  pour l'angle d'inclinaison le plus élevé (soit  $80^\circ$ ). Alors que pour la technique GLAD Moteur, la vitesse de dépôt diminue de  $410 \text{ nm.h}^{-1}$  pour un angle de  $0^\circ$  à  $75 \text{ nm.h}^{-1}$  pour l'angle moteur de  $50^\circ$ . De plus, ces deux techniques ne permettent pas d'obtenir une épaisseur homogène sur tout le substrat. Cette inhomogénéité en épaisseur des échantillons est due au changement de la distance cible-substrat entre un côté de l'échantillon et l'autre mais aussi à l'effet d'ombrage. La forte diminution de la vitesse de dépôt en GLAD "Moteur" est due à l'angle moteur qui ne correspond pas à l'angle d'inclinaison réel du substrat et au fait que le substrat ne se retrouve plus en face du flux de particules. L'angle pour le GLAD Moteur s'arrête à  $50^\circ$  car au-delà de cette valeur la vitesse de dépôt devient négligeable voire nulle. Pour un angle supérieur à  $60^\circ$ , le substrat est même totalement en-dehors du flux de vapeur.

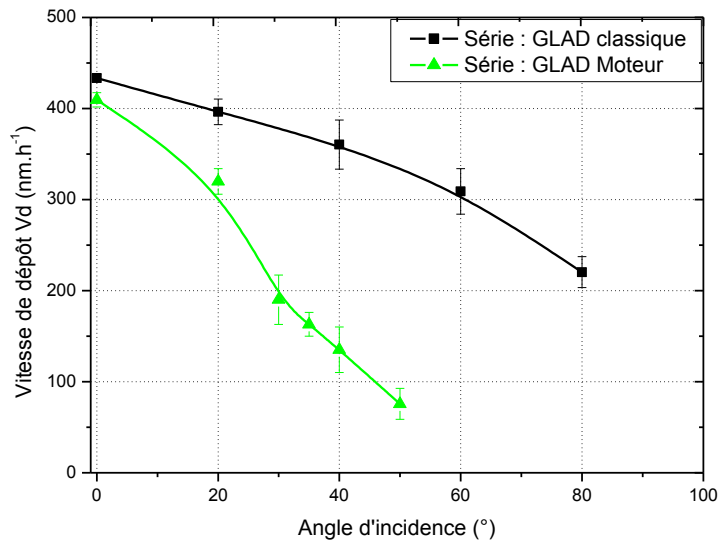


Figure 2.27 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

## 4.2. Morphologie, composition et propriétés optiques

### 4.2.1. Morphologie : MEB

Les figures du tableau 2.5 présentent des fractographies des différents échantillons de  $\text{SiN}_y$  élaborés par les deux techniques GLAD. Ces différentes images MEB permettent de voir la morphologie, de retrouver l'angle des colonnes ( $\beta$ ) formées et de le comparer à l'angle d'incidence ( $\alpha$ ) du flux de vapeur. L'image a) représente le film élaboré sans incliner le substrat. Le film est dense et ne possède pas de colonnes, comme l'échantillon réalisé dans le paragraphe 2.1.2 avec ces mêmes conditions de dépôt. Les images b), c) et d) représentent respectivement les films inclinés d'un angle  $\alpha$  de  $40^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $80^\circ$  par la technique GLAD classique. Il apparaît sur le film incliné d'un angle à  $40^\circ$ , la formation de colonnes dans la couche de  $\text{SiN}_y$  avec de très petites porosités. L'angle des colonnes du film est d'environ  $17^\circ$ . Puis, plus l'angle d'inclinaison augmente, plus l'angle des colonnes formées devient important avec  $\beta = 26$  et  $32^\circ$  pour un angle  $\alpha = 60$  et  $80^\circ$ . De plus, l'augmentation de l'angle d'inclinaison provoque une augmentation de la porosité dans les films avec des colonnes de plus en plus épaisses. De la même manière, les images e), f), g) et h) représentent respectivement les films inclinés d'un angle  $\alpha$  "Moteur" de  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  et  $50^\circ$  par la technique GLAD Moteur. Comme pour la technique GLAD classique, il apparaît la formation de colonnes et des porosités mais à partir d'un angle d'inclinaison  $\alpha = 20^\circ$ . L'angle et la taille de ces colonnes vont devenir de plus en plus importants avec la hausse de l'angle d'inclinaison. L'angle des colonnes  $\beta$  pour cette technique GLAD moteur varie de  $11$  à  $26^\circ$  pour un angle d'inclinaison  $\alpha$  variant de  $20$  à  $50^\circ$ .

Ces images MEB permettent de réaliser un comparatif de la morphologie des couches élaborées en fonction de la technique GLAD utilisée. Il apparaît que l'angle moteur (GLAD Moteur) de  $30^\circ$  pourrait correspondre à un angle d'inclinaison du substrat (GLAD classique) de  $60^\circ$ . L'angle des colonnes  $\beta$  est proche ( $26$  et  $24^\circ$ ) et les tailles de colonnes et de porosités sont similaires. De la même manière, l'angle d'inclinaison du substrat le plus important par la technique GLAD classique (soit  $80^\circ$ ) pourrait correspondre à un angle moteur de  $40$  ou  $50^\circ$ . L'angle des colonnes  $\beta$  pour le GLAD Moteur est un peu plus faible ( $26$  contre  $32^\circ$  pour le GLAD classique) mais la taille et la forme des colonnes sont semblables. Cette information sera importante pour l'étude des films minces d'oxyde de silicium élaborés avec la technique GLAD Moteur.

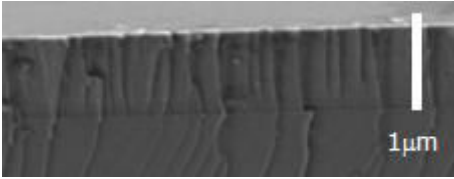
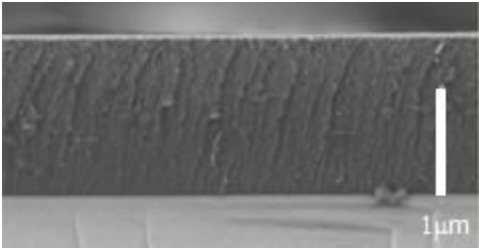
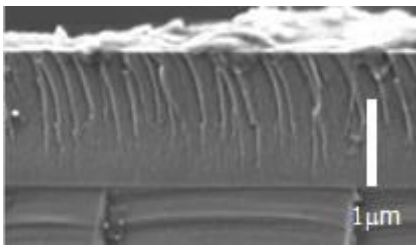
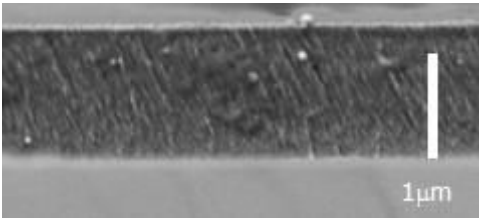
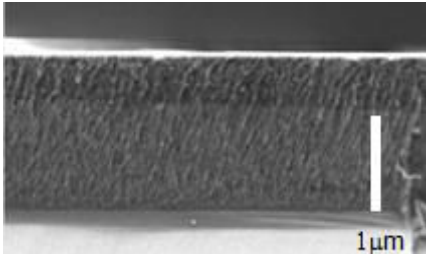
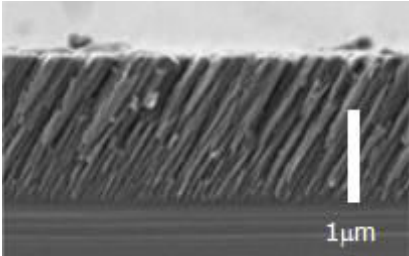
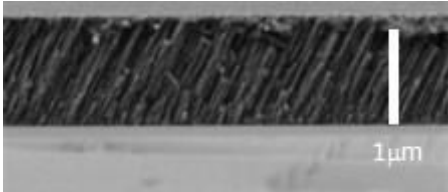
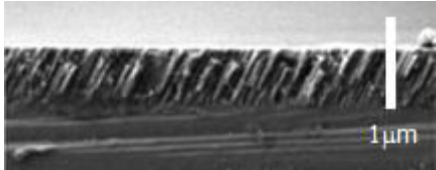
Image MEB : série GLAD	Image MEB : série "GLAD Moteur"
 <p>a) <math>\alpha=0^\circ</math></p>	
 <p>b) <math>\alpha=40^\circ/\beta=17^\circ</math></p>	 <p>e) <math>\alpha_M=20^\circ/\beta=11^\circ</math></p>
 <p>c) <math>\alpha=60^\circ/\beta=26^\circ</math></p>	 <p>f) <math>\alpha_M=30^\circ/\beta=24^\circ</math></p>
 <p>d) <math>\alpha=80^\circ/\beta=32^\circ</math></p>	 <p>g) <math>\alpha_M=40^\circ/\beta=26^\circ</math></p>
	 <p>h) <math>\alpha_M=50^\circ/\beta=26^\circ</math></p>

Tableau 2.5 : Images MEB comparatives des différents échantillons élaborés par les deux techniques GLAD

a)  $\alpha=0^\circ$ , b)  $\alpha=40^\circ$ , c)  $\alpha=60^\circ$ , d)  $\alpha=40^\circ$ , e)  $\alpha_M=20^\circ$ , f)  $\alpha_M=30^\circ$ , g)  $\alpha_M=40^\circ$  et h)  $\alpha_M=50^\circ$

La figure 2.28 montre l'angle  $\beta$  des colonnes en fonction de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  pour les deux techniques GLAD ainsi que les deux lois mettant en relation ces deux angles (cf. chap. I, équations I.1 et I.2). Pour la technique GLAD classique, il apparaît une augmentation de l'angle des colonnes  $\beta$  à partir de  $40^\circ$  d'inclinaison, variant de  $0^\circ$  à  $32^\circ$ . Tandis que pour la technique GLAD

Moteur, l'angle des colonnes augmente à partir de  $20^\circ$  d'inclinaison avec une tendance à se stabiliser à partir de  $40^\circ$  avec un angle de colonnes égal à  $26^\circ$ . Il apparaît que les deux lois mettant en relation l'angle d'inclinaison  $\alpha$  et l'angle des colonnes  $\beta$  ne correspondent pas pour les films de  $\text{SiN}_y$  expérimentaux élaborés par la technique GLAD classique. L'angle  $\beta$  des colonnes formées en fonction de l'angle d'inclinaison  $\alpha$  est plus faible que prévu par ces deux lois. En revanche, pour les films élaborés par la technique GLAD Moteur, l'angle  $\beta$  des colonnes se retrouve compris entre la loi de Tait et al. [33] et celle des tangentes [31] pour les angle  $\alpha_M$  compris entre 20 et  $40^\circ$ .

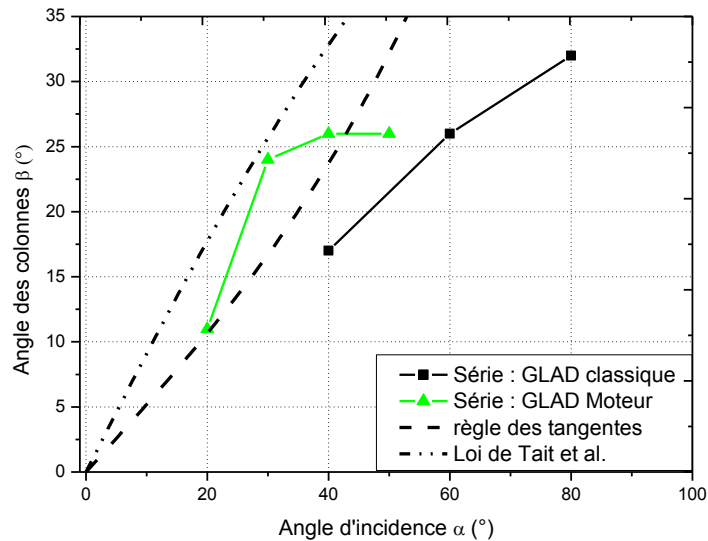


Figure 2.28 : Evolution de l'angle  $\beta$  des colonnes formées en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

#### 4.2.2. Composition chimique

L'influence de l'angle d'inclinaison du substrat des deux méthodes GLAD sur la composition chimique est représentée dans la figure 2.29. Pour la méthode GLAD classique, les concentrations atomiques des films restent identiques pour les angles inférieurs à  $40^\circ$  avec une teneur de 64 % at. d'azote, 36 % at. de silicium sans présence d'oxygène dans les films. En revanche, pour les angles supérieurs ou égaux à  $40^\circ$ , la concentration atomique d'azote évolue inversement par rapport à celle d'oxygène pour finir avec une teneur de 52% at. d'azote, 15% at. d'oxygène et 33 % at. de silicium pour l'angle le plus important ( $80^\circ$ ). Les résultats pour la méthode GLAD Moteur sont identiques excepté que le changement ne se fait pas pour les mêmes angles d'inclinaison. La teneur en azote et silicium reste identique pour les films élaborés avec un angle inférieur ou égale à  $20^\circ$  alors que pour les angles supérieurs à  $20^\circ$ , la teneur en azote diminue pendant que celle de l'oxygène augmente. Au final, la composition chimique de l'angle le plus important en GLAD Moteur ( $50^\circ$ ) se rapproche de celle du GLAD classique ( $80^\circ$ ) avec une teneur de 52% at. d'azote, 14% at. d'oxygène et 34 % at. de silicium. Pour les deux techniques GLAD, l'augmentation de la teneur en oxygène peut être corrélée avec l'augmentation de la porosité dans les films de  $\text{SiN}_y$ . La présence d'oxygène dans les films peut donc provenir de la formation de petits grains de  $\text{SiO}_x$  et/ou du piégeage d'air dans les porosités.

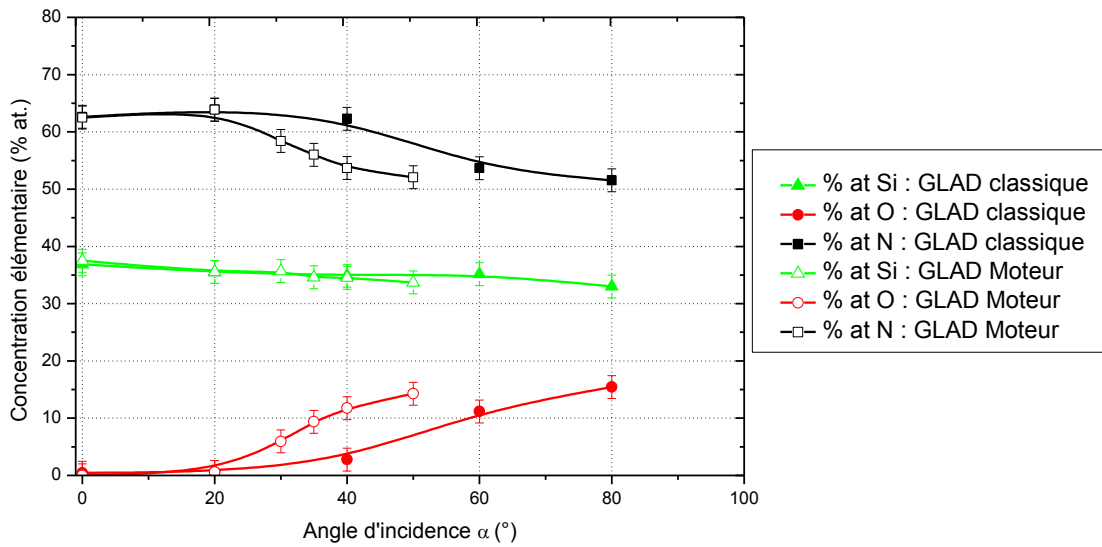


Figure 2.29 : Evolution de la composition chimique en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

#### 4.2.3. Propriétés optiques

L'évolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD est représentée dans la figure 2.30. Pour la technique GLAD classique, l'indice de réfraction des films de  $\text{SiN}_y$  reste constant :  $n = 2,07$  pour les angles d'inclinaison inférieurs ou égale à  $20^\circ$ . Puis, pour les angles d'inclinaison supérieurs à  $20^\circ$ , l'indice de réfraction chute de 1,95 à 1,58. En revanche, pour la technique GLAD Moteur, l'indice de réfraction chute dès  $20^\circ$  d'angle d'inclinaison et l'indice varie de 2,08 à 1,67. Pour les deux techniques, la diminution de l'indice de réfraction peut être corrélée avec l'augmentation de la teneur en oxygène détecté dans les films qui provient de l'augmentation de la porosité dans les couches minces de  $\text{SiN}_y$  lors de l'augmentation de l'angle d'inclinaison.

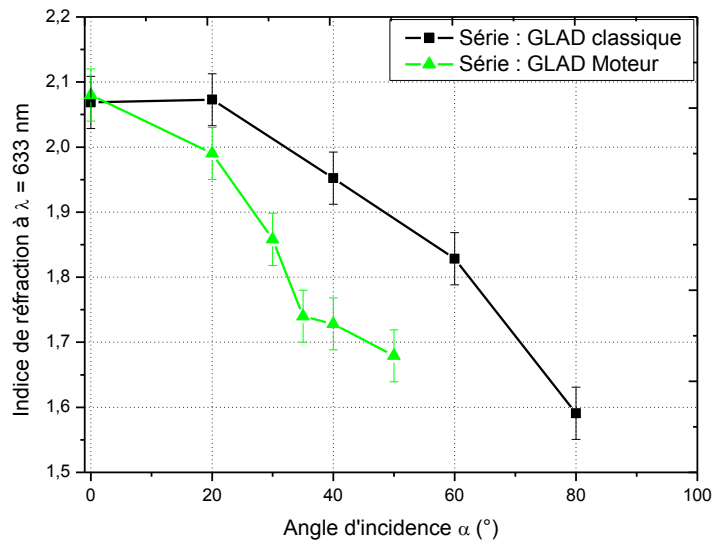


Figure 2.30 : Evolution de l'indice de réfraction à  $\lambda = 633 \text{ nm}$  en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

En conclusion, la pulvérisation cathodique en procédé conventionnel par la technique GLAD n'a pas d'intérêt pour l'élaboration de films de  $\text{SiN}_y$  à haut indice de réfraction destinés à des multicouches antireflets. Elle permet seulement de diminuer leur indice de réfraction. Au vu de ces résultats, utiliser la technique GLAD par pulvérisation cathodique en procédé RGPP ne semble pas intéressant pour l'élaboration de films de  $\text{SiN}_y$ . Cette technique GLAD ne sera donc pas utilisée sur les films de  $\text{SiN}_y$  dans l'étude sur les multicouches antireflets.

En revanche, ces essais ont permis de comparer les deux techniques GLAD classique et Moteur. Cette comparaison a mis en relation les différents angles d'inclinaison en GLAD classique avec les angles moteurs en utilisant les caractéristiques de films de  $\text{SiN}_y$  : les angles d'inclinaison de 60 et 80° par la technique GLAD classique se rapprochent respectivement des angles moteurs de 30 et 50°.

## 5. Simulations numériques

Les différents résultats expérimentaux exposés dans les paragraphes précédents, obtenus par la méthode conventionnelle ou RGPP, nous ont permis de déterminer les paramètres optimaux. Ces résultats nous ont toutefois permis de mettre en évidence un écart entre les compositions obtenues et celles du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les échantillons réalisés en pulvérisation cathodique conventionnelle ont toujours été sur-stœchiométriques en azote mais certains montrent également une concentration significative en oxygène. Nous avons donc voulu, par l'utilisation des méthodes de simulations théoriques, déterminer les caractéristiques des films obtenus. A cette fin, différentes simulations numériques ont donc été effectuées. Elles ont été abordées en comparant, dans un premier temps, les résultats entre deux codes de calculs DFT : Wien2k et VASP. Le code VASP utilise des pseudopotentiels pour la description des champs de potentiel des atomes alors que Wien2k utilise une description

analytique complète des champs de potentiel des atomes. Au vu des résultats et de la rapidité des calculs réalisés, ils ont été poursuivis avec VASP sur la plateforme de calcul du mésocentre de Besançon.

Le protocole que nous avons utilisé lors de nos simulations reposait toujours sur les mêmes étapes. Tout d'abord, à partir du groupe d'espace de la structure cristalline étudiée, nous avons déterminé la position des atomes du motif. Une fois la structure définie, elle était relaxée en dimension (c.a.d volume) et position en conservant le groupe d'espace. Puis, à partir de la conformation optimisée, les atomes en insertion étaient placés dans les volumes d'insertion disponibles. Les nouvelles compositions ont été systématiquement relaxée selon deux stratégies :

- A volume constant mais position variable
- Volume et position variables avec conservation du groupe d'espace.

Ce sont dans tous les cas les conformations optimisées les plus stables (c.a.d l'énergie la plus faible) pour lesquelles on a déterminé les indices optiques.

## 5.1. Simulations des structures $\text{Si}_3\text{N}_4$

Il existe deux phases cristallographiques du nitrure de silicium : la phase  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  et la phase  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Les figures 2.31 et 2.32 représentent respectivement les deux structures cristallines  $\beta$  et  $\alpha$  du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilisées dans les simulations numériques. Ces images sont réalisées grâce au logiciel Vesta [82] qui permet la visualisation 3D des modèles structuraux à l'échelle atomique. Dans toutes les figures suivantes, les boules bleues représentent les atomes de silicium et les boules grises sont les atomes d'azote. Les deux représentations des structures cristallines  $\beta$  et  $\alpha$  du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont réalisées sur 8 mailles dont une maille correspond à 4 motifs de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  soit 12 atomes de silicium et 16 atomes d'azote par maille. La différence entre les deux phases  $\beta$  et  $\alpha$  du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont leurs paramètres de maille et leurs liaisons N-Si-N (cf. chap. II, § 1). La position pour l'insertion d'atomes dans ces deux structures sera donc différente. Pour la structure  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  les atomes peuvent être insérés soit sur les cotés de la maille, parallèle à l'axe c, soit au centre de la maille. En revanche, pour la structure  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  les atomes peuvent être insérés au centre du quart supérieur et inférieur de la maille.



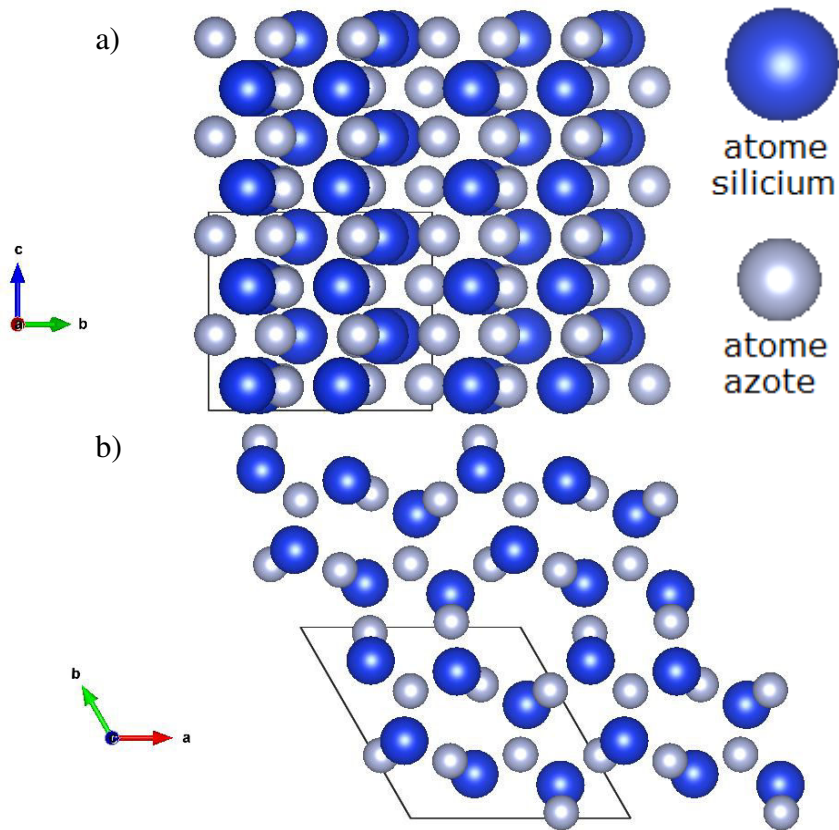


Figure 2.31 : Structure cristalline du  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  a) vue de l'axe  $a$  et b) vue de l'axe  $c$ .

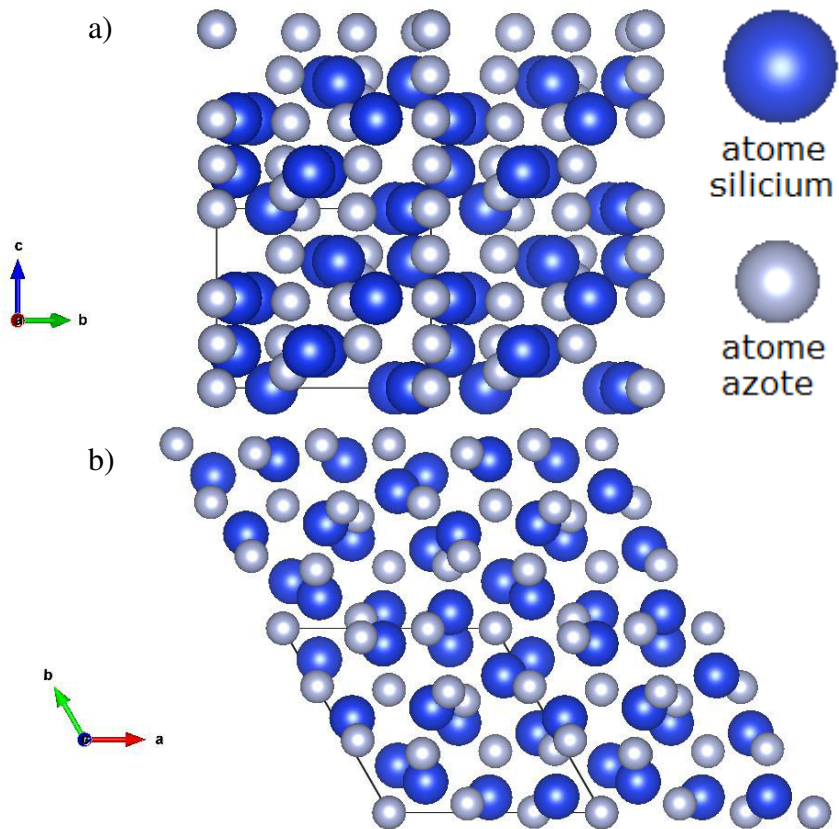


Figure 2.32 : Structure cristalline du  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  a) vue de l'axe  $a$  et b) vue de l'axe  $c$ .



### 5.1.1. Simulations $\text{Si}_3\text{N}_4$ phase- $\beta$

#### - Structure $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$ :

La maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  utilisée pour la simulation théorique de l'indice de réfraction est représentée dans la figure 2.33. Les résultats donnés par les logiciels Wien2k (simulation 1) et VASP (simulation 2) sont tracés sur la figure 2.34. Dans cette figure sont aussi tracés l'indice de réfraction du film expérimental du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorphe de Phillipp [77] et l'indice de réfraction de l'échantillon expérimental élaboré en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel ( $P = 50$  W,  $Q_{\text{Ar}} = 3$  sccm,  $Q_{\text{N}_2} = 0,5$  sccm et  $P_T = 0,7$  Pa) possédant la stœchiométrie la plus proche du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

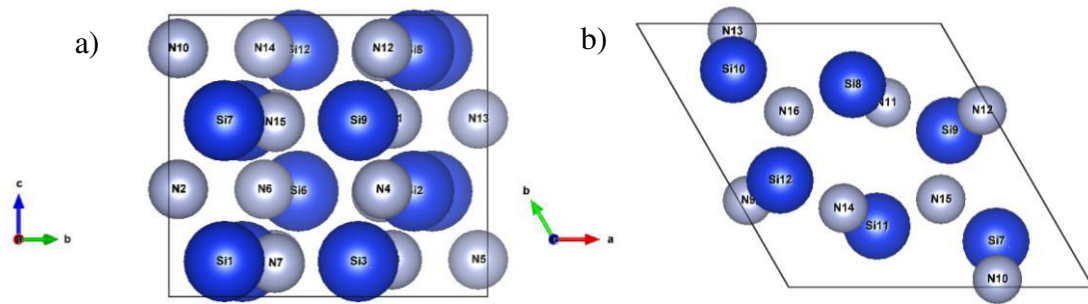


Figure 2.33 : Maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  à 4 motifs soit 12 atomes de silicium et 16 atomes d'azote a) vue de l'axe a et b) vue de l'axe c.

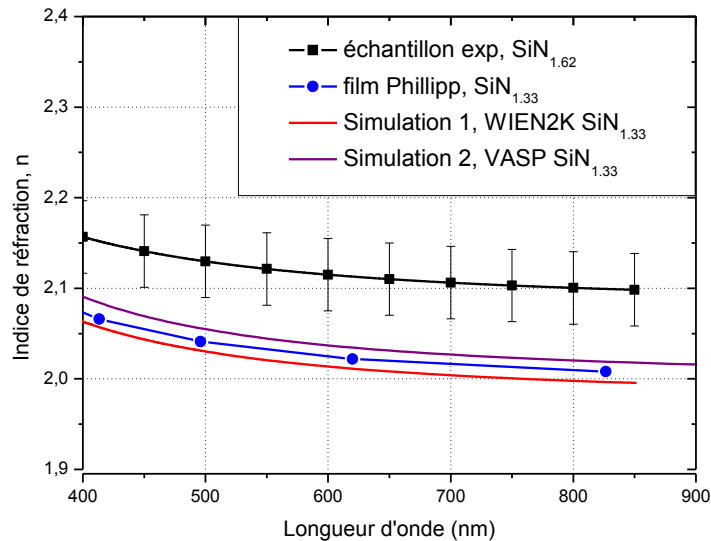


Figure 2.34 : Indice de réfraction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (i.e.  $\text{SiN}_{1.33}$ ) phase- $\beta$  en fonction de la longueur d'onde du visible.

Pour les deux logiciels de simulation, l'indice de réfraction simulé du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  correspond à celui du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  du film expérimental de Phillipp [77], dont la courbe indice  $n(\lambda)$  est prise comme référence dans la littérature avec un indice de réfraction variant de 2,06 à 2 entre 400 et 800 nm. Cette première étape nous a permis de montrer la capacité des logiciels DFT à déterminer les propriétés optiques d'un matériau. Toutefois, l'échantillon expérimental présente un indice de réfraction plus élevé de 5% (variant de 2,15 à 2,1 entre 400 et 800 nm) à comparer aux résultats publiés par Phillipp concernant  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Cette différence en indice est liée à une sur-stœchiométrie en azote  $\text{SiN}_{1.62}$  au lieu de  $\text{SiN}_{1.33}$  constatée pour l'échantillon expérimental élaboré en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel dans les conditions suivantes :  $P = 50 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$ . Afin de comprendre l'impact de la sur-stœchiométrie en azote sur l'indice optique, nous avons étudié l'insertion d'atomes supplémentaires dans la structure (2N, 3N,  $2\text{N}_2 \dots$ ). Pour la suite, les calculs seront réalisés avec le logiciel VASP car il est plus simple d'utilisation et les temps de calculs sont plus courts d'environ 50%.

- **Structure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  + 2N :**

Pour se rapprocher de la composition de l'échantillon expérimental, des simulations sont réalisées en insérant deux atomes d'azote (N17 et N18) dans la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$  suivant deux positions différentes. Dans la simulation 3, les deux atomes d'azote sont insérés sur le côté de la maille alors que dans la simulation 4, les deux atomes d'azote sont insérés au centre de la maille comme représenté dans le tableau 2.6. Ces deux possibilités ont donc été simulées. Les résultats sur l'indice de réfraction sont comparés aux indices du film de Phillipp et de l'échantillon expérimental (Figure 2.35).

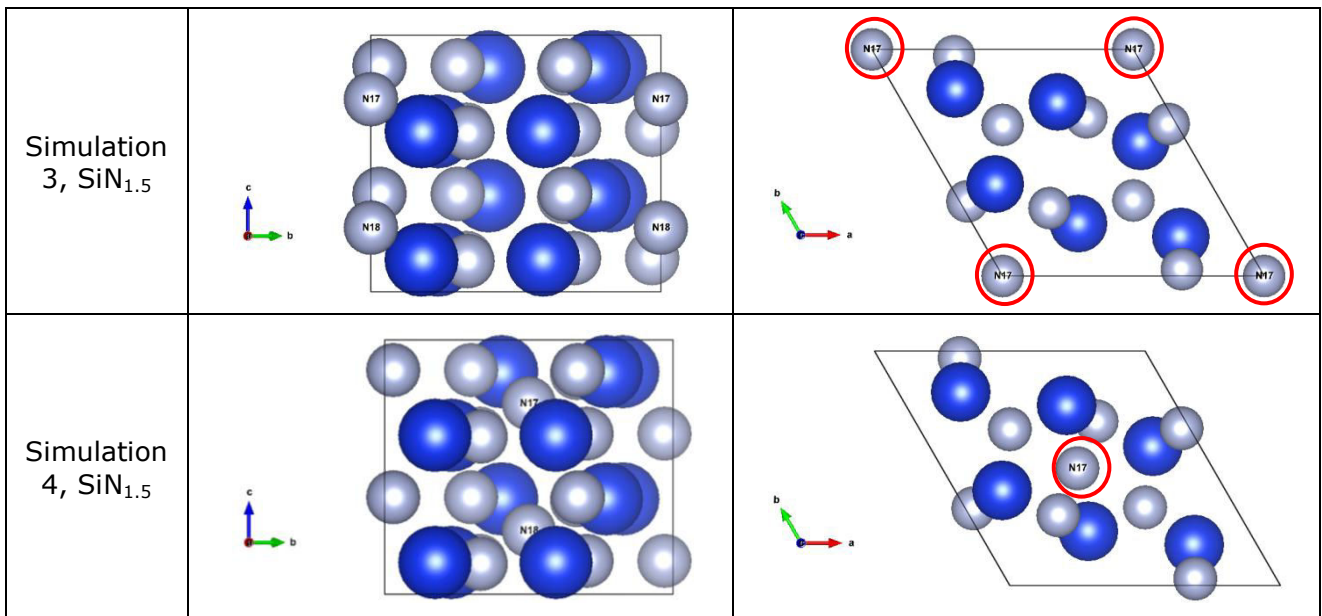


Tableau 2.6 : Représentation d'une maille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec l'insertion de 2 atomes d'azote (N17 et N18) dans différentes positions.

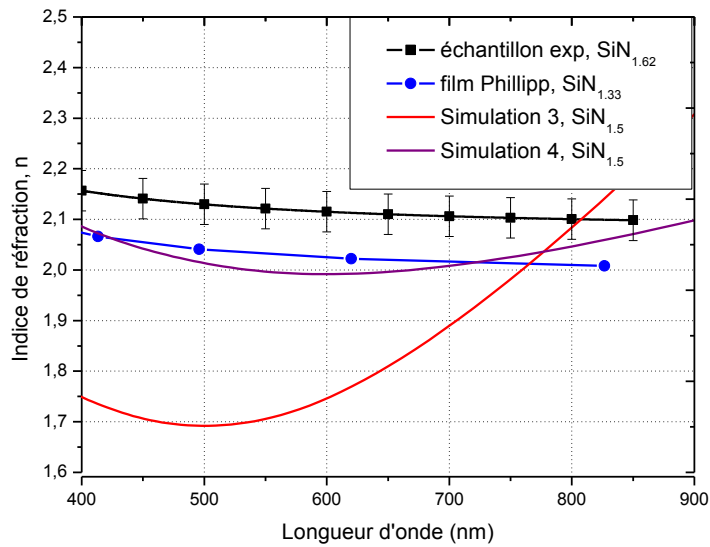


Figure 2.35 : Indice de réfraction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec deux atomes d'azote insérés en fonction de la longueur d'onde.

L'indice de réfraction pour la simulation 3 est proche de l'indice de réfraction du  $\text{SiN}_{1.33}$  mais il diminue de 2,1 à 2 entre 400 et 600 nm pour remonter de 2 à 2,05 entre 600 à 800 nm. En revanche, l'indice de la simulation 4 est très faible entre 400 et 500 nm (1,75 à 1,7) puis il augmente rapidement ( $n = 2,1$  à 800 nm). L'insertion d'atomes d'azote dans la structure provoque une augmentation soudaine de l'indice de réfraction autour des longueurs d'onde de 500-600 nm, augmentation plus ou moins important suivant la position des atomes insérés dans la structure. La position des atomes semble donc être déterminante sur l'évolution de l'indice  $n(\lambda)$ . Positionner les atomes sur les côtés de la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (simulation 3) semble plus favorable car l'indice de réfraction est moins dégradé. Cela peut venir du fait que les cavités sur les côtés sont plus volumineuses que celles au centre de la maille. La structure est donc moins contrainte en insérant les atomes sur les côtés de la maille. L'insertion de deux atomes d'azote permet de se rapprocher de la composition de l'échantillon expérimental (i.e. composition de  $\text{SiN}_{1.5}$  au lieu de  $\text{SiN}_{1.62}$ ). Toutefois, l'indice de réfraction calculé ne correspond pas à l'indice de réfraction expérimental. Les simulations numériques ont donc été poursuivies en insérant cette fois trois atomes d'azote.

#### - Structure $\text{Si}_3\text{N}_4$ phase- $\beta$ + 3N :

Deux autres insertions sont testées. La première correspond à la simulation 5, une molécule de  $\text{N}_3$  est insérée sur les côtés de la maille. Cette insertion a été réalisée car dans la littérature, l'azote peut se retrouver sous cette forme moléculaire  $\text{N}_3$  [83–85]. Dans la deuxième, la simulation 6, une molécule  $\text{N}_2$  et un atome N sont insérés respectivement sur le côté et le centre de la structure (cf. tableau 2.7). L'insertion de trois atomes (N9, N10 et N19) d'azote permet de former un nitrure de silicium  $\text{SiN}_{1.58}$  proche de la composition du film expérimental. Le résultat de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour ces insertions de trois atomes d'azote est donné figure 2.36.

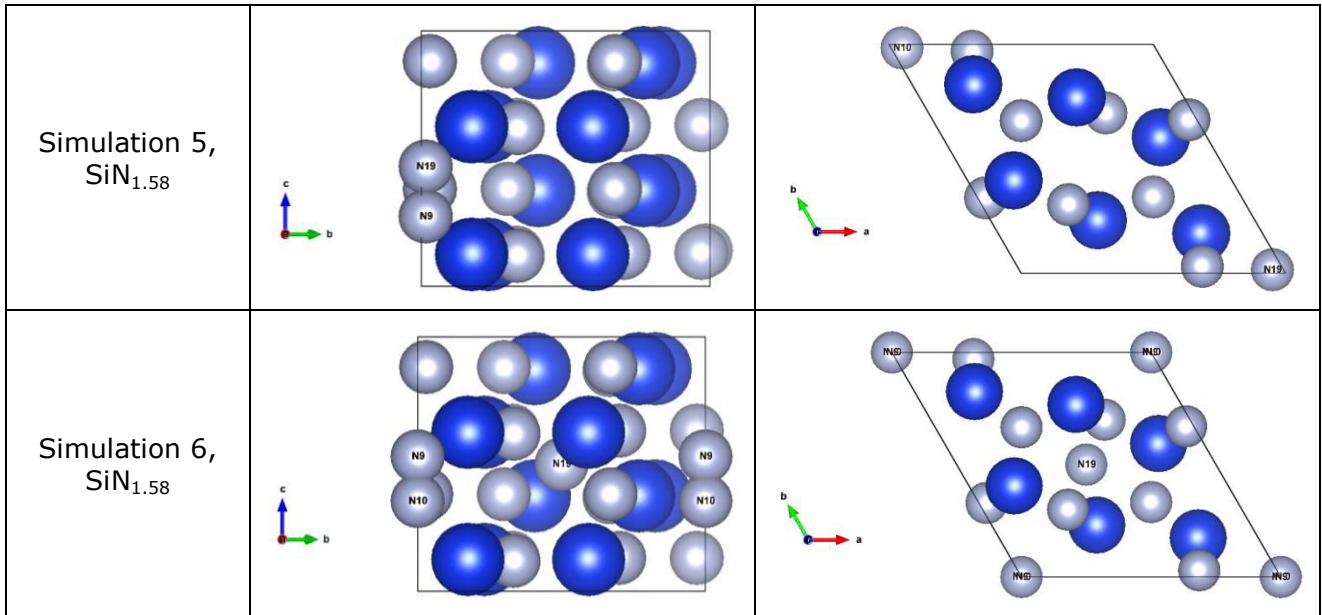


Tableau 2.7 : Représentation des structures du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec l'insertion de 3 atomes d'azote sous la forme  $\text{N}_3$  ou  $\text{N}_2+\text{N}$ .

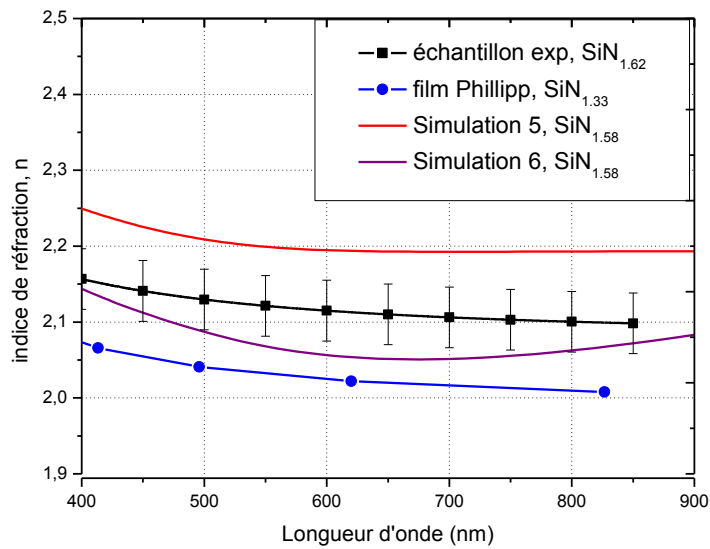


Figure 2.36 : Indice de réfraction  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec trois atomes d'azote insérés en fonction de la longueur d'onde.

Il apparaît que l'indice de réfraction est plus grand lors de l'insertion de la molécule  $\text{N}_3$  (simulation 5) comparé à l'échantillon expérimental alors qu'il est plus faible lors de l'insertion d'une molécule plus un atome (simulation 6). De plus, l'indice de la simulation 5 débute à la valeur 2,25 puis se stabilise autour de 2,2 à la longueur d'onde de 600 nm alors que l'indice de la simulation 6 débute à 2,15 diminue jusqu'à 2,05 à la longueur d'onde de 650 nm puis augmente légèrement pour arriver à 2,08 à 900 nm. L'indice de la simulation 6 se rapproche donc de l'échantillon expérimental mais l'allure de la courbe  $n(\lambda)$  ne correspond pas à l'indice  $n(\lambda)$  de l'échantillon expérimental. En conséquence. Les simulations ont été poursuivies avec l'insertion de deux molécules d'azote.

- **Structure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  +  $2\text{N}_2$  :**

Les simulations réalisées en insérant deux molécules  $\text{N}_2$  (N9-N10 et N19-N20) permettent d'avoir une composition chimique proche de celle de notre échantillon expérimental,  $\text{SiN}_{1.66}$  contre  $\text{SiN}_{1.62}$ . Le tableau 2.8 montre les positions d'insertion des deux molécules  $\text{N}_2$  dans la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dans les trois premières simulations (7, 8 et 9), les molécules sont insérées sur le côté de la maille parallèle à l'axe c et verticalement. Pour les simulations 8 et 9, le volume total de la maille est respectivement diminué et augmenté de 5% pour tenir compte de la distorsion éventuelle du volume de la maille. Dans les deux dernières simulations, les deux molécules sont insérées sur le côté de la maille (simulation 10) et au centre de la maille (simulation 11), les molécules sont inclinées de  $45^\circ$  par rapport au plan de base de la maille. Pour ces différentes simulations, la distance interatomique entre les deux atomes d'azote (N-N) pour créer la molécule de  $\text{N}_2$  est de 109 pm. En effet, dans la littérature, la liaison N-N est notée comme pouvant varier de 100 à 120 pm [86,87].

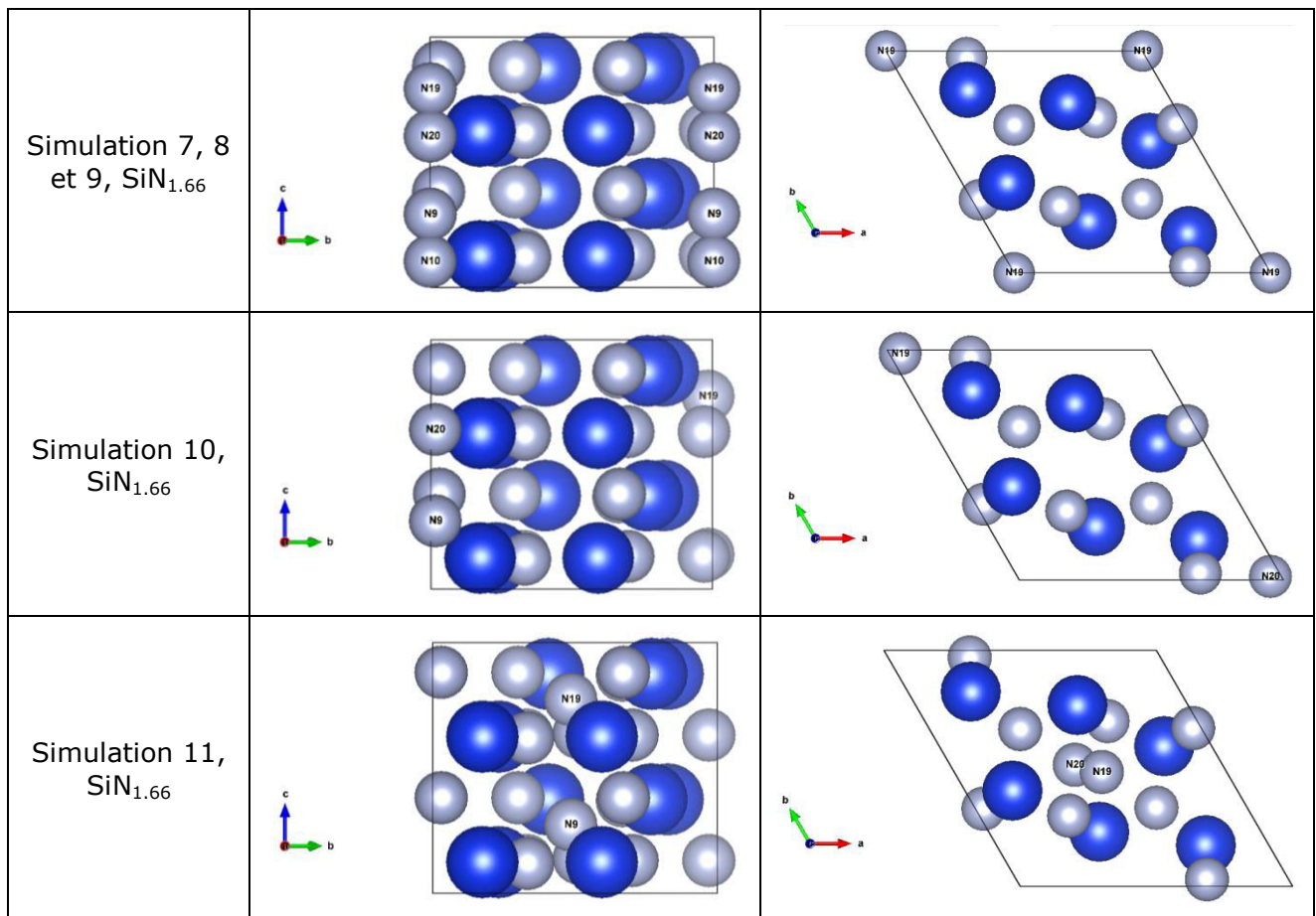


Tableau 2.8 : Représentation des structures du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec l'insertion de 2 molécules d'azote (N9-N10 et N19-N20) avec une distance interatomique de 109 pm.

Les résultats sur l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde sont représentés sur la figure 2.37. La simulation 5 permet de retrouver l'allure de l'évolution de l'indice de réfraction du film expérimental dans le domaine du visible mais l'indice de réfraction est légèrement plus élevé. L'indice simulé à 633 nm est égal à 2,18 contre 2,11 (surestimation de 3%) pour l'indice expérimental. Diminuer de 5% le volume total de la maille (simulation 6) diminue fortement



l'indice de réfraction et déforme complètement l'allure de la courbe  $n(\lambda)$ . Au contraire, augmenter de 5% le volume de la maille (simulation 7) permet d'élever d'environ 5% l'indice de réfraction tout en gardant l'allure générale de la courbe  $n(\lambda)$ . De la même façon, la simulation 10 donne un indice de réfraction très proche de la simulation 7. Seule une légère augmentation de l'indice de réfraction d'environ 1,5% est observée. Dans le cas de la simulation 11, on observe une augmentation de l'indice de réfraction autour de 500 nm ne correspondant pas à l'indice de l'échantillon expérimental. Au final, c'est la simulation 7 qui se rapproche le plus de l'indice  $n(\lambda)$  de l'échantillon expérimental. Il est donc plus probable que les molécules  $\text{N}_2$  soient insérées dans les cavités sur le côté de la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

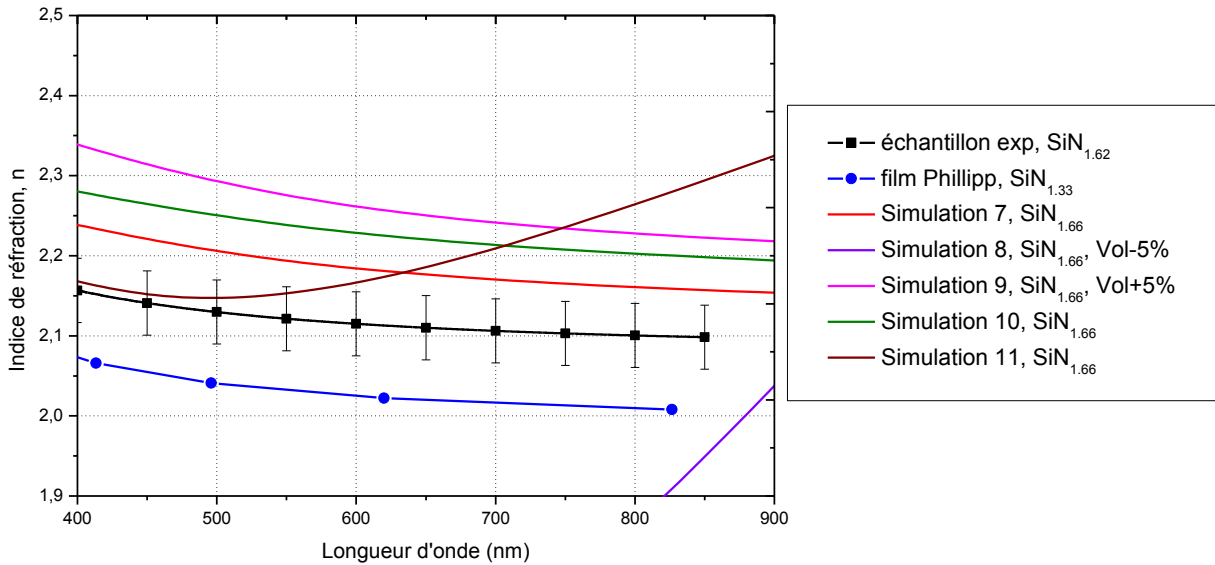


Figure 2.37 : Indice de réfraction  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec 2 molécules d'azote insérées en fonction de la longueur d'onde.

Pour déterminer le rôle de la longueur de la liaison dans les molécules d'azote  $\text{N}_2$  sur l'indice optique, différentes simulations ont été réalisées. La liaison N-N peut en effet varier de 100 à 120 pm. Dans tous les simulations suivantes (12, 13 et 14), les molécules  $\text{N}_2$  ont été positionnées sur le côté de la maille parallèle à l'axe c. Cette position donne le meilleur résultat sur l'indice de réfraction. Pour les simulations 13 et 14, le volume total de la maille est respectivement diminué et augmenté de 5 % pour tenir compte de la distorsion du volume de la maille. De plus, pour ces différentes simulations, la distance interatomique entre les deux atomes d'azote (N-N) pour créer la molécule de  $\text{N}_2$  est de 102 pm.

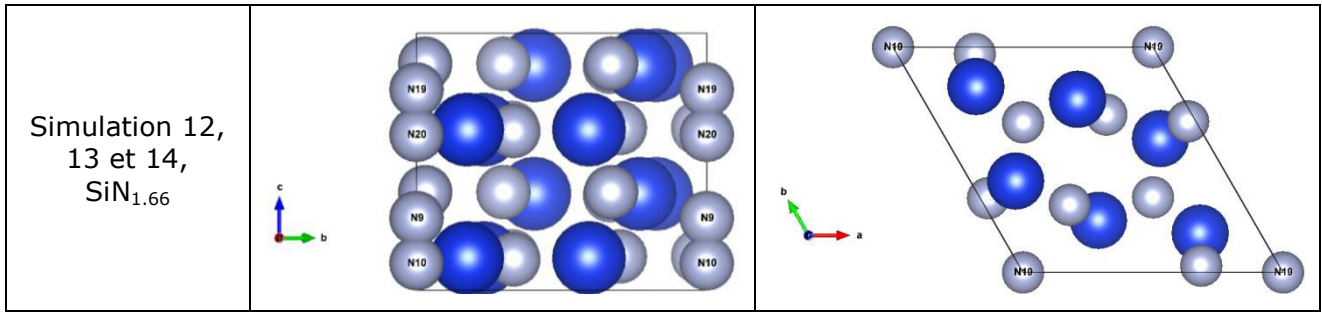


Tableau 2.9 : Représentation des structures du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec l'insertion de 2 molécules d'azote (N9-N10 et N19-N20) avec une distance interatomique de 102 pm.

L'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde (Figure 2.38) varie en fonction de la distance N-N. Si on diminue la distance entre les atomes de la molécule  $\text{N}_2$ , l'indice diminue (simulation 7 comparée à la simulation 12). La simulation 12 permet d'avoir un indice de réfraction très proche de notre indice de réfraction expérimental sur la plage de longueur d'onde du visible. Diminuer ou augmenter le volume de cette maille (respectivement simulation 13 et 14) permet de diminuer ou élever légèrement l'indice de réfraction tout en gardant l'allure générale de la courbe.

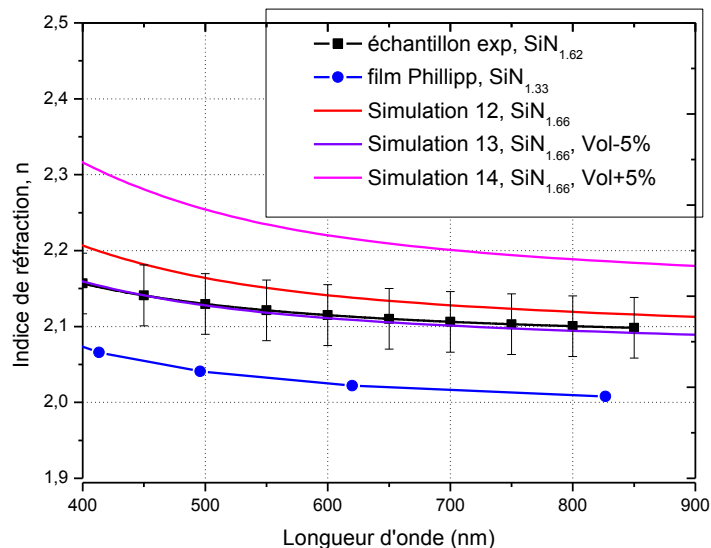


Figure 2.38 : Indice de réfraction  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec 2 molécules d'azote insérées en fonction de la longueur d'onde

L'ensemble des simulations nous permet de supposer que la structure de notre échantillon expérimental ressemble à celle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec l'insertion de deux molécules  $\text{N}_2$  positionnées dans les cavités sur le côté de la maille parallèle à l'axe c. Une explication possible étant trouvée pour les échantillons possédant une sur-stœchiométrie en azote, nous recherchons maintenant la structure possible pour les échantillons possédant de l'oxygène dans leur composition. L'échantillon expérimental pris comme référence est celui élaboré en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel avec les conditions de dépôt suivantes :  $P = 50 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{N}_2} = 6 \text{ sccm}$ . Cet échantillon ( $\text{SiO}_{0.39}\text{N}_{1.7}$ ) contient environ 12 % atomique d'oxygène et son indice de réfraction à 633 nm est de 1,94. Afin de comprendre l'impact de la sur-stœchiométrie en azote et de l'oxydation des

films sur l'indice optique, nous avons étudié l'insertion d'atomes d'azote et d'oxygène supplémentaires dans la structure (O, NO,  $\text{N}_2+\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_2\dots$ ).

- **structure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  + O :**

Des simulations, en dopant, en oxygène, la maille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sont donc réalisées. La maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  utilisée pour la simulation possède deux motifs de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  soit 6 atomes de silicium représentés par des boules bleues et 8 atomes d'azote représentés par des boules grises. Dans un premier temps, un atome d'oxygène représenté par une boule rouge (O1) est inséré dans une maille  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$  représentée dans le tableau 2.10. Dans la simulation 15, l'atome d'oxygène est inséré au centre de la maille. En revanche, dans la simulation 16, l'atome d'oxygène est mis en substitution d'un atome d'azote.

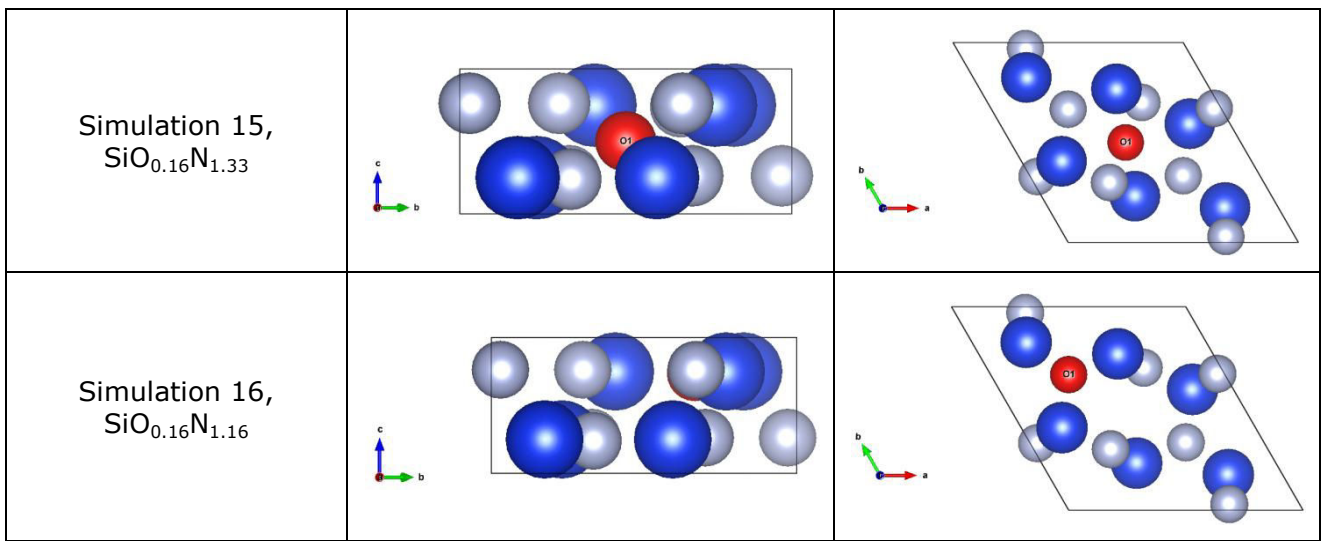


Tableau 2.10 : Représentation des structures du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec un atome O1 inséré ou mis en substitution.

Ces simulations ne sont pas concluantes car les indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde tracés dans la figure 2.39 montrent une grande différence entre l'indice de réfraction de l'échantillon possédant de l'oxygène et l'indice de réfraction des simulations. Nous attribuons cet écart à la différence des concentrations atomiques entre l'échantillon expérimental  $\text{SiO}_{0.39}\text{N}_{1.7}$ , et les concentrations atomiques obtenues dans les simulations 15 et 16 (respectivement du  $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.33}$  et du  $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.16}$ ).



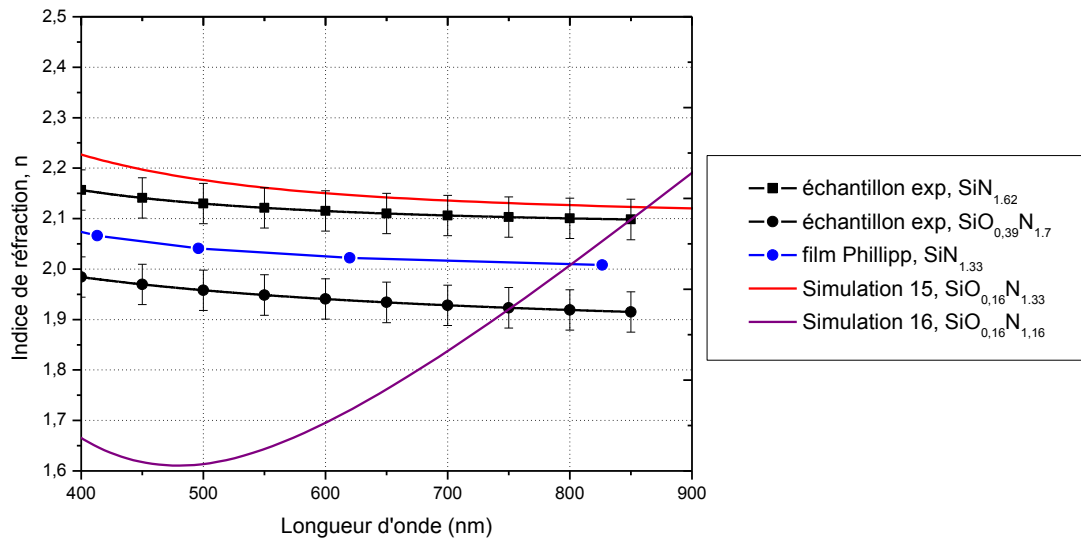


Figure 2.39 : Indice de réfraction  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec 1 atome d'oxygène inséré ou mis en substitution en fonction de la longueur d'onde.

#### - Structure $\text{Si}_3\text{N}_4$ phase- $\beta$ + 2N + O ou 2O :

D'autres simulations ont donc été réalisées pour se rapprocher de la composition chimique de notre échantillon expérimental. Pour cela, il faut donc insérer des atomes d'oxygène supplémentaires mais aussi des atomes d'azote. Les différentes structures des simulations présentées sont dans le tableau 2.11. L'insertion des atomes N et O s'est faite en considérant différentes formes moléculaires comme  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , NO et même  $\text{N}_2\text{O}_2$ . En effet, ces différentes formes de molécules sont décrites dans la littérature [88–91]. La simulation 17 correspond à du  $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.66}$ . Une molécule d'azote  $\text{N}_2$  est insérée sur le côté de la maille (N9-N10) du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et un atome d'oxygène est inséré au centre de la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (O1). Dans la simulation 18, une molécule d'azote  $\text{N}_2$  est insérée sur le côté de la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (N9-N10) et une molécule monoxyde d'azote NO est insérée au centre de la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (N11-O1) correspondant à un  $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.83}$ . Pour ces deux simulations (17 et 18), la teneur en oxygène est sous estimée comparé à l'échantillon expérimental  $\text{SiO}_{0.39}\text{N}_{1.7}$ . Pour se rapprocher de cette composition chimique, dans les quatre dernières simulations, deux atomes d'azote et deux atomes d'oxygène sont insérés dans la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ ). La simulation 19 correspond à l'insertion de deux molécules de NO, une molécule est insérée sur le côté (N9-O2) et l'autre au centre de la maille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (N10-O1). Dans la simulation 20, une molécule de  $\text{N}_2$  est insérée sur le côté de la maille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (N9-N10) et une molécule  $\text{O}_2$  est insérée au centre de la maille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (O1-O2). En revanche, pour les deux dernières simulations (21 et 22), une molécule de  $\text{N}_2\text{O}_2$  [91] est insérée sur le côté de la maille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (N9-N10-O1-O2).

Simulation 17, $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.66}$ ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{N}_2 + \text{O}$ )		
Simulation 18, $\text{SiO}_{0.16}\text{N}_{1.83}$ ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{N}_2 + \text{NO}$ )		
Simulation 19, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NO}$ )		
Simulation 20, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$ )		
Simulation 21, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{N}_2\text{O}_2$ )		
Simulation 22, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{N}_2\text{O}_2$ )		

Tableau 2.11 : Représentation des structures du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec l'insertion de molécules complexes à base d'azote et d'oxygène (O1, O2, N9, N10 et N11).

Les résultats de ces différentes simulations sont représentés dans la figure 2.40. Pour les deux simulations 17 et 21, l'allure générale de la courbe de l'indice de réfraction dans le domaine du visible ressemble à celle de l'échantillon expérimental mais avec un indice plus élevé (2,25 et 2,4 au lieu de 1,95). En revanche, pour toutes les autres simulations, l'indice de réfraction déjà important au départ a tendance à augmenter pour les grandes longueurs d'onde du domaine du visible. Il est donc difficile de conclure que la structure de l'échantillon expérimental contenant de l'oxygène soit sous la forme d'une structure  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$  avec insertion d'atomes d'oxygène.

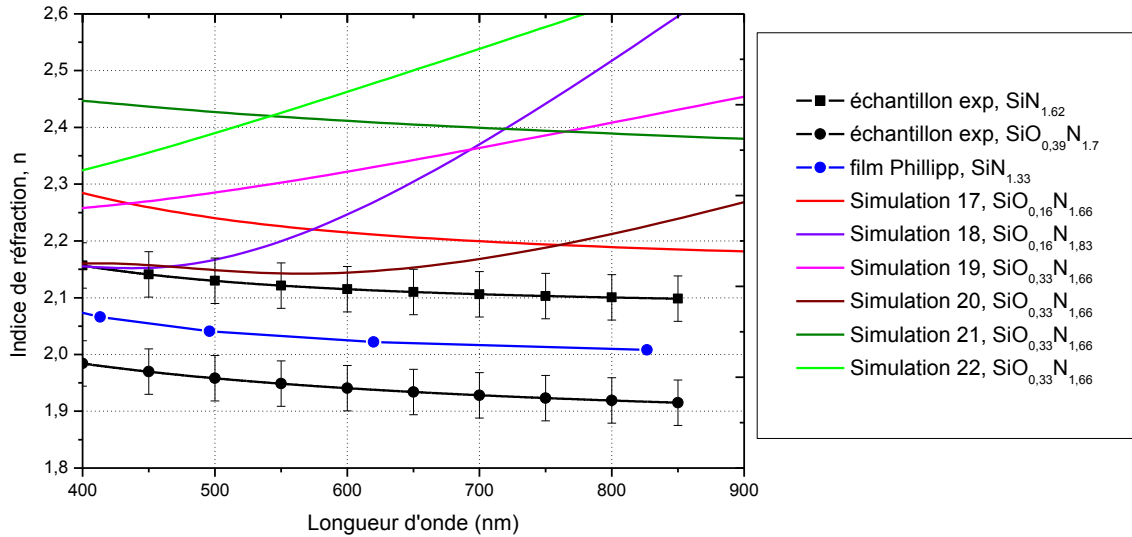


Figure 2.40 : Indice de réfraction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec l'insertion de molécules complexes à base d'azote et d'oxygène en fonction de la longueur d'onde.

### 5.1.2. Simulations $\text{Si}_3\text{N}_4$ phase- $\alpha$

Il existe deux phases cristallographiques du nitrure de silicium : la phase  $\alpha$  et  $\beta$ . Nous nous intéressons maintenant à la structure  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\alpha$ . De la même manière que précédemment, afin de comprendre l'impact de la sur-stœchiométrie en azote et de l'oxydation des échantillons expérimentaux sur l'indice optique, nous étudions l'insertion d'atomes supplémentaires dans la structure  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\alpha$  ( $2\text{N}$ ,  $2\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2+\text{O}_2$ ...). Les échantillons expérimentaux pris comme référence sont les mêmes que ceux de l'étude de la structure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$ .

#### - Structure $\text{Si}_3\text{N}_4$ phase- $\alpha$ :

La maille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  utilisée pour la simulation théorique de l'indice de réfraction est représentée dans la figure 2.41. Comme précédemment, les boules bleues représentent les atomes de silicium et les boules grises représentent les atomes d'azote. Le résultat donné par le logiciel VASP (simulation 23) est tracé sur la figure 2.42. L'indice de réfraction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\alpha$  est un peu plus élevé que l'indice du film de Phillipp (2,06 au lieu de 2,02 à 633nm), mais il se rapproche de l'indice de l'échantillon expérimental (2,11 à 633nm).

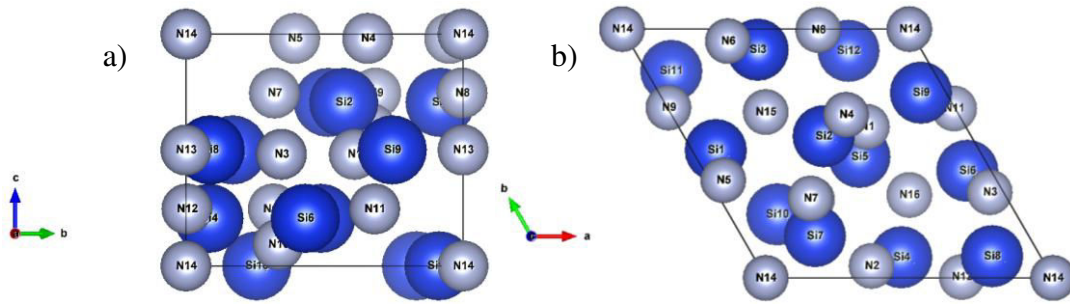


Figure 2.41 : Maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  à 4 motifs soit 12 atomes de silicium et 16 atomes d'azotes a) vue de l'axe a et b) vue de l'axe c.

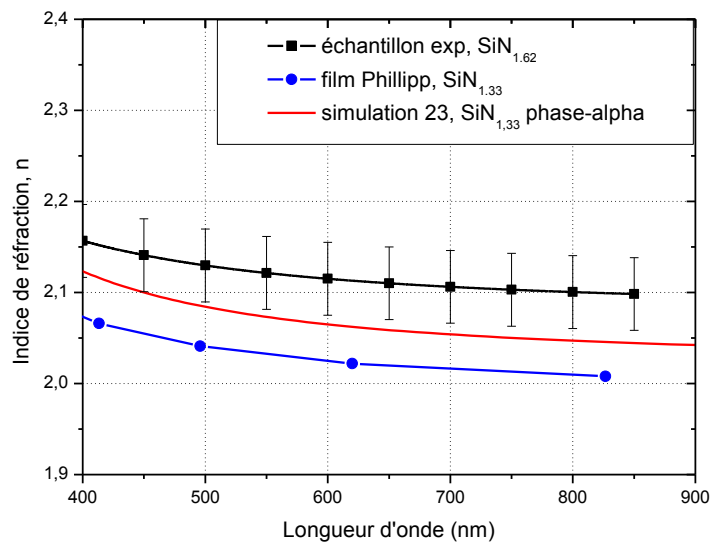


Figure 2.42 : Evolution de l'indice de réfraction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde.

#### - Structure $\text{Si}_3\text{N}_4$ phase- $\alpha$ + 2N :

Pour la structure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\alpha$ , les seules possibilités pour insérer les atomes sont dans les cavités au centre du quart supérieur et inférieur de la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Pour les deux simulations 24 et 25, les deux atomes d'azote ont donc été positionnés dans ces cavités (cercle rouge) comme le montrent les images dans le tableau 2.12. Dans la simulation 24, les atomes d'azote ne sont pas positionnés exactement au centre des cavités comme dans la simulation 25 mais un peu décentrés sur le haut ou le bas des cavités.

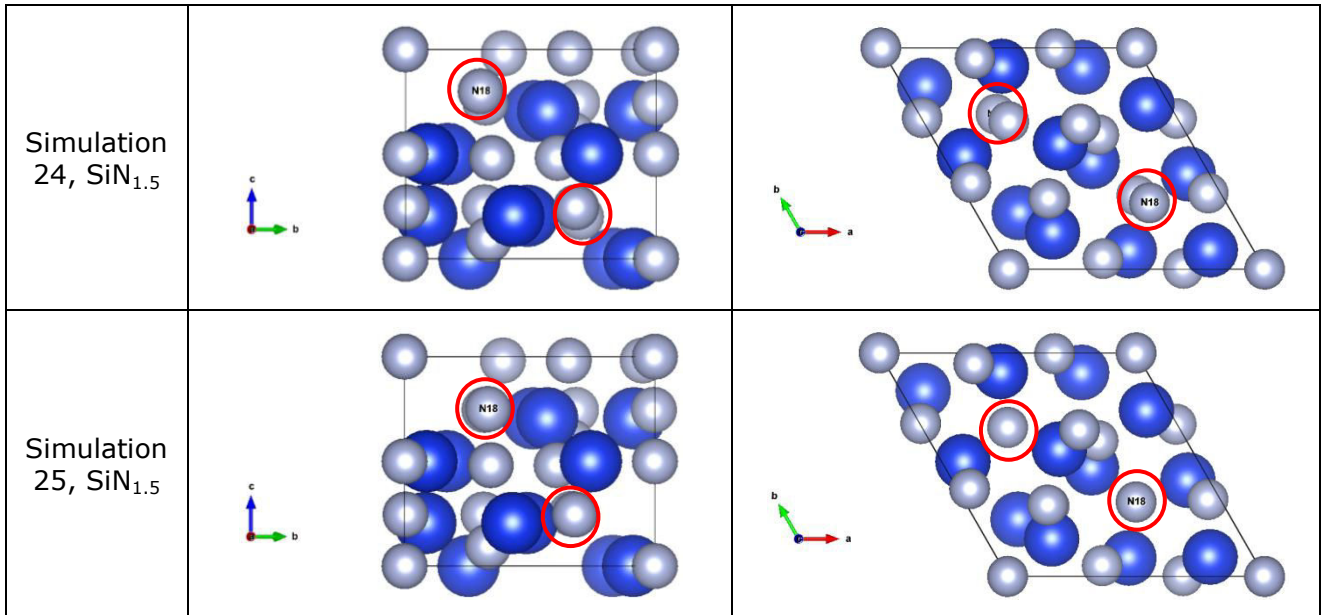


Tableau 2.12 : Représentation des structures du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  avec l'insertion de 2 atomes d'azote (N17 et N18).

La figure 2.43 montre un indice de réfraction simulé supérieur à celui de l'échantillon expérimental. De plus, comme pour l'insertion d'atomes d'azote dans la structure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$ , après une diminution de l'indice de réfraction entre 400 et 600 nm, celui-ci s'élève entre 650 et 800 nm. L'insertion d'atomes d'azote ne permet donc pas de retrouver l'indice de réfraction de l'échantillon expérimental. Les simulations sont poursuivies en insérant deux molécules d'azote.

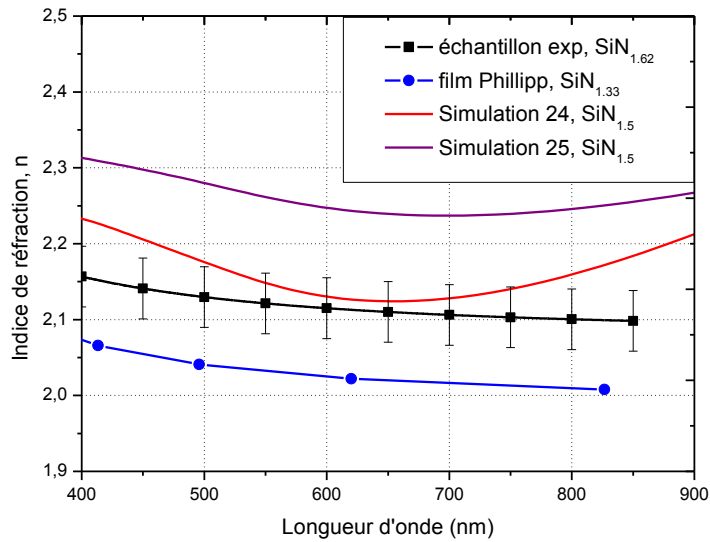


Figure 2.43 : Indice de réfraction  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  avec deux atomes d'azote en insertion en fonction de la longueur d'onde



- **Structure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  +  $2\text{N}_2$  :**

Lors de l'étude de la structure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  avec l'insertion de molécules  $\text{N}_2$ , les meilleurs résultats obtenus sont ceux avec des molécules  $\text{N}_2$  ayant une distance interatomique N-N de 102 pm. Dans les simulations 26 à 29, les molécules  $\text{N}_2$  auront donc cette distance interatomique N-N et seront positionnées suivant les emplacements reportés dans le tableau 2.13. Dans les simulations 26, 27 et 28, les molécules d'azote sont insérées au centre des cavités. Pour les simulations 27 et 28, le volume total de la maille est respectivement diminué et augmenté de 5% pour tenir compte de la distorsion du volume de la maille. En revanche, pour la simulation 29, le volume total de la maille reste inchangé mais les molécules  $\text{N}_2$  sont décentrées sur le haut (N19-N20) et le bas (N17-N18) du milieu des cavités.

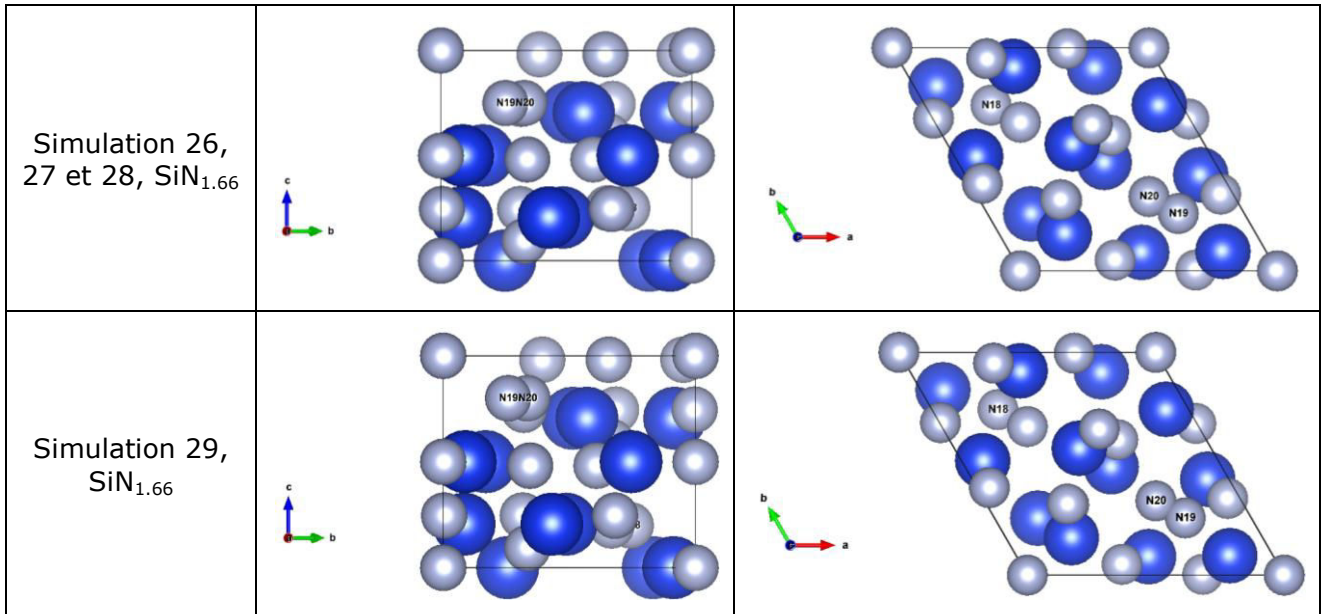


Tableau 2.13 : Représentation des structures du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  avec l'insertion de 2 molécules d'azote (N17-N18 et N19-N20) avec une distance interatomique de 102 pm.

L'insertion de deux molécules de  $\text{N}_2$  augmente l'indice de réfraction autour de 2,25 pour une longueur d'onde de 633 nm. Toutefois, l'allure générale des courbes (simulation 26 à 29) correspond à celle de l'échantillon expérimental comme le montre la figure 2.44. Comme pour la structure  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$ , diminuer le volume total de la maille réduit l'indice de réfraction d'environ 1% alors qu'augmenter le volume de la maille accroît l'indice de réfraction d'environ 7%. Changer la position des molécules dans la structure a tendance à augmenter l'indice de réfraction d'environ 1%. Ces simulations montrent une difficulté à obtenir un indice de réfraction équivalent à celui de l'échantillon sur-stœchiométrique en azote avec la structure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$ .

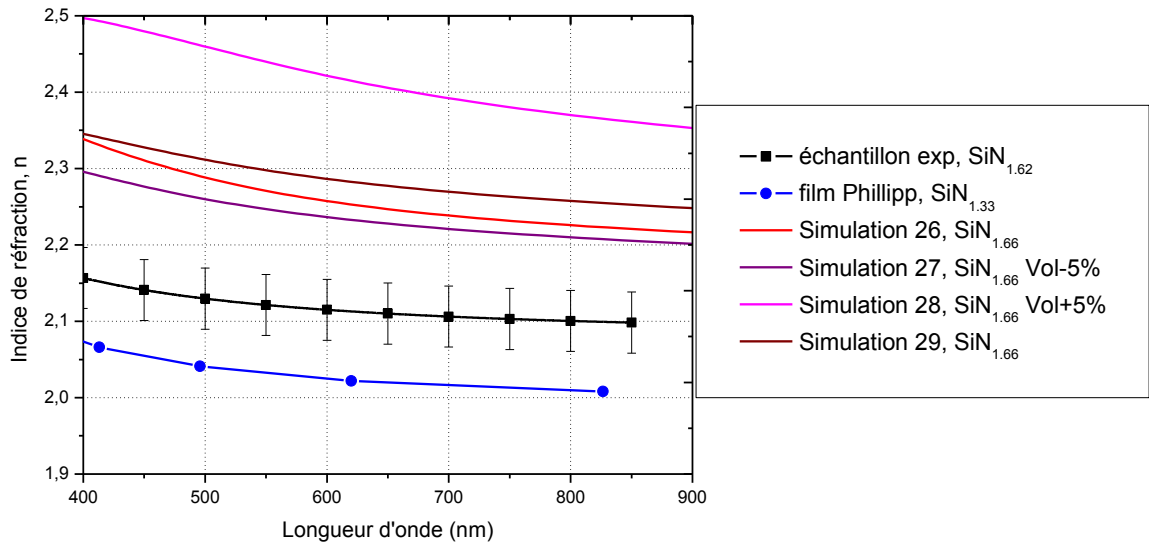


Figure 2.44 : Indice de réfraction  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  avec deux molécules d'azote  $\text{N}_2$  en insertion en fonction de la longueur d'onde.

#### - Structure $\text{Si}_3\text{N}_4$ phase- $\alpha$ + $2\text{N} + 2\text{O}$ :

Dans le cas des échantillons possédant de l'oxygène, des simulations comportant de l'oxygène dans la maille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ont donc été réalisées. Deux simulations sont présentées ici. Dans la simulation 30, deux molécules de NO sont insérées au centre des cavités de la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$ . Dans la simulation 31, une molécule de  $\text{N}_2$  et une autre d' $\text{O}_2$  sont insérées au centre des cavités de la maille du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\alpha$  (cf. tableau 2.14).

Simulation 30, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{NO}$ )		
Simulation 31, $\text{SiO}_{0.33}\text{N}_{1.66}$ ( $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{N}_2 + \text{O}_2$ )		

Tableau 2.14 : Représentation des structures du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  avec l'insertion de molécules complexes à base d'azote et d'oxygène (N17, N18 et O1, O2).

Les résultats de ces différentes simulations sont représentés dans la figure 2.45. Toutes les simulations montrent un indice de réfraction ne correspondant pas à celui de l'échantillon comportant de l'oxygène. Il est donc peu probable que des atomes d'oxygène soient insérés dans la structure.

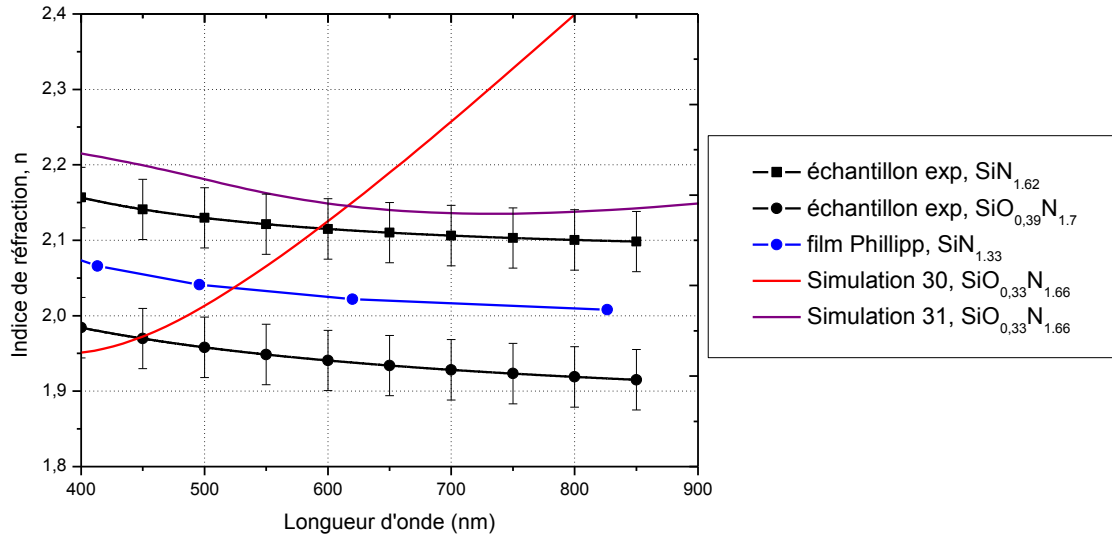


Figure 2.45 : Indice de réfraction  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  avec l'insertion de molécules complexes à base d'azote et d'oxygène en fonction de la longueur d'onde.

### 5.1.3. Comparaison simulations $\text{Si}_3\text{N}_4$ cristallin phase- $\beta$ et phase- $\alpha$

Une comparaison entre les indices de réfraction des simulations des deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiN}_y$  expérimentaux en fonction de la longueur d'onde est représentée dans la figure 2.46. Les indices simulés pour la phase- $\beta$  (2, 4 et 12) qu'ils soient avec ou sans insertion d'atome d'azote, sont toujours inférieurs à ceux obtenus pour la phase- $\alpha$  (23, 25 et 26). Les indices de réfraction de la maille de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\alpha$  étant toujours supérieurs à ceux expérimentaux  $\text{SiN}_{1.33}$  et  $\text{SiN}_{1.62}$ , nous en déduisons que les échantillons de nitrure de silicium élaborés en pulvérisation cathodique sont essentiellement sous la forme du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$ .



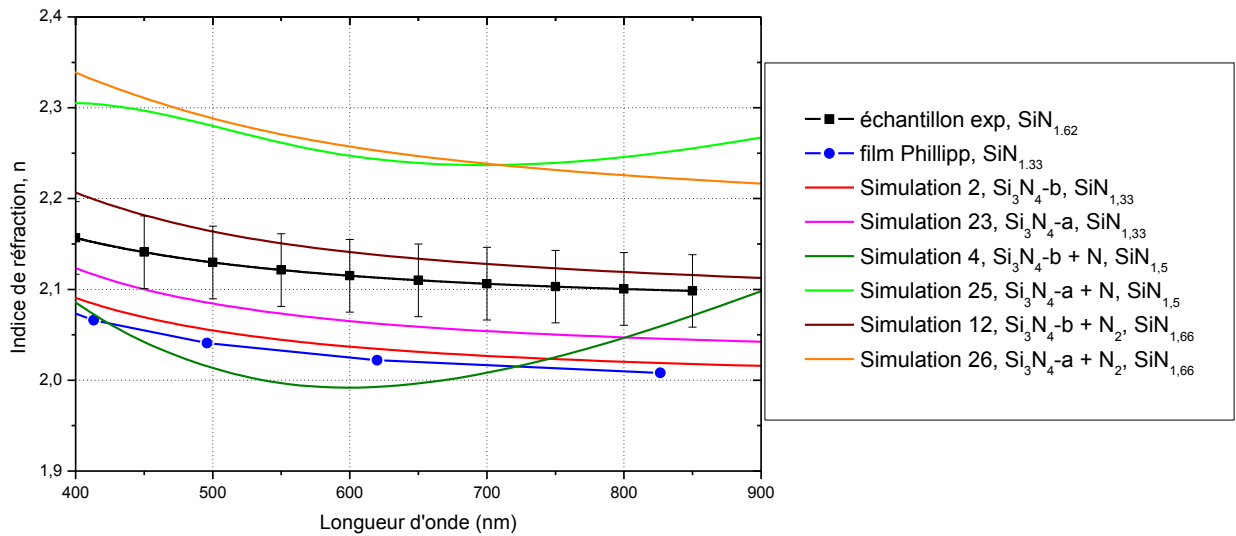


Figure 2.46 : Comparaison de l'indice de réfraction du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\alpha$  et  $\beta$  avec ou sans insertion d'atomes d'azote en fonction de la longueur d'onde du visible.

En revanche, aucune simulation du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dopé en oxygène n'a permis de comprendre comment l'oxygène trouvé dans les films minces peut être inséré dans les structures de  $\text{SiN}_y$ . Il reste donc la possibilité que l'oxygène présent dans nos films minces vienne de la formation d'un mélange de  $\text{SiO}_2$  dispersé dans du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Pour vérifier cette hypothèse, nous allons appliquer la loi des mélanges en considérant que les couches minces sont constituées de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de  $\text{SiO}_2$ .

## 5.2. Loi des mélanges

La loi des mélanges mise en œuvre pour estimer à la fois la composition chimique et l'indice de réfraction utilise différents paramètres provenant de la structure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et du  $\text{SiO}_2$ . Si l'hypothèse est un mélange de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans nos couches minces de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (cf. figure 2.47), il faut tenir compte dans la loi des mélanges de la concentration atomique des deux matériaux ainsi que de leurs volumes respectifs.

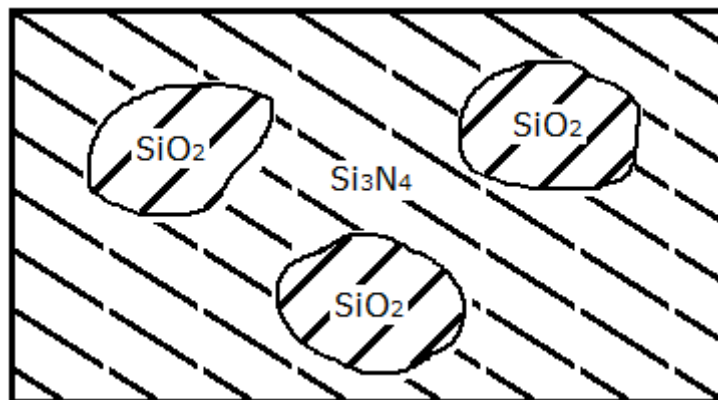


Figure 2.47 : Schéma d'un film  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  contenant un mélange de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

On définit donc "x" comme le pourcentage volumique de  $\text{SiO}_2$  et "y" comme le pourcentage volumique de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans le film mince de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  (où  $x + y$  est toujours égal à 1). La composition chimique des trois éléments est donc calculée comme indiqué dans le tableau 2.15 (cf. Annexe 2).

Concentration atomique de silicium (% at.)	Concentration atomique d'azote (% at.)	Concentration atomique d'oxygène (% at.)
$x \times \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + y \times 3 \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}$	$y \times 4 \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}$	$x \times 2 \times \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}$
$x \times 3 \times \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + y \times 7 \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}$	$x \times 3 \times \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + y \times 7 \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}$	$x \times 3 \times \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + y \times 7 \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}$

Tableau 2.15 : Calcul de la composition chimique du silicium, de l'azote et de l'oxygène selon la loi des mélanges.

Où :  $\rho$  = masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )  
 $M$  = masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

Par la loi des mélanges, la formule permettant de calculer l'indice de réfraction est donc

$$n_{\text{mélange}} = \frac{x \times \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}}{x \times \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + y \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}} \times n_{\text{SiO}_2} + \frac{y \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}}{x \times \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + y \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}} \times n_{\text{Si}_3\text{N}_4} \quad (\text{II-1})$$

### - Loi des mélanges 1 :

Sachant qu'il existe deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mais aussi pour le  $\text{SiO}_2$  et que le volume de la maille n'est pas le même pour chaque phase, le calcul de la composition chimique pour chaque phase des deux matériaux a été réalisé. La différence obtenue étant très faible inférieure à 0,5 %, les calculs de la composition chimique et de l'indice de réfraction seront réalisés avec le volume du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  et  $\text{SiO}_2$  phase- $\alpha$  (cf. tableau 2.16). Pour placer les échantillons expérimentaux sur l'axe des ordonnées (pourcentage volumique de  $\text{SiO}_2$ ), on calcule le pourcentage volumique de  $\text{SiO}_2$  des films minces de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  grâce à leurs concentrations atomiques d'oxygène.

	$\text{Si}_3\text{N}_4$ phase- $\beta$	$\text{SiO}_2$ phase- $\alpha$
$\rho$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	3,2	2,54
$M$ ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	140,28	60,08
$n_{633}$	2,03	1,48

Tableau 2.16 : Récapitulatifs des données utilisées pour la loi des mélanges 1.

La figure 2.48 montre la comparaison entre la composition chimique calculée selon la loi des mélanges 1 et les mesures des échantillons expérimentaux en fonction de la fraction volumique de  $\text{SiO}_2$ . Pour la composition chimique calculée selon la loi des mélanges 1, la concentration atomique de silicium diminue progressivement avec l'augmentation du pourcentage volumique de  $\text{SiO}_2$ . La concentration atomique d'azote évolue inversement à la concentration atomique d'oxygène. La teneur d'azote et celle d'oxygène sont égales (environ 30% at.) quand la fraction volumique de  $\text{SiO}_2$  est de 0,5. La teneur en silicium diffère de celle du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (42,8% at.) à celle du  $\text{SiO}_2$  (33,3% at.). De la même manière, la teneur d'azote varie de 57,2% at. ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) à 0 % at. ( $\text{SiO}_2$ ) et la teneur en

oxygène varie de 0% at. ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) à 66,7% at. ( $\text{SiO}_2$ ). Pour les mesures de composition des échantillons de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , il apparaît que les différentes teneurs suivent l'évolution des concentrations atomiques de la loi de mélange 1 mais avec un écart pour les concentrations atomiques mesurées d'azote de + 12% et celles de silicium de - 12 %. Cet écart provient de la sur-stœchiométrie en azote de tous les échantillons expérimentaux ayant ou non de l'oxygène dans leur composition. De plus, la teneur en oxygène est égale dans les valeurs calculées et celle mesurée car elle est prise comme référence pour la loi des mélanges et les échantillons (sauf pour l'échantillon 100 % oxydé pour lequel les mesures EDS détectent aussi une sur-stœchiométrie en oxygène ; cf. chap. III).

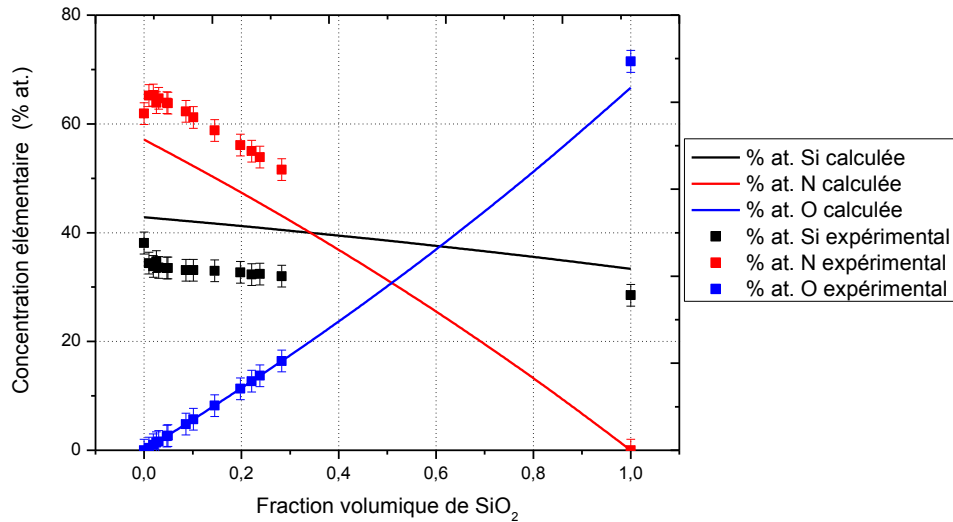


Figure 2.48 : Comparaison de la composition chimique calculée selon la loi des mélanges 1 et mesurée expérimentalement en fonction de la fraction volumique de  $\text{SiO}_2$ .

L'évolution des indices de réfraction à  $\lambda = 633$  nm calculés selon la loi des mélanges 1 et mesurés expérimentalement en fonction du pourcentage volumique de  $\text{SiO}_2$  est représentée dans la figure 2.49. L'indice de réfraction calculé pour la loi des mélanges 1 diminue de 2,03 (indice du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) à 1,48 (indice du  $\text{SiO}_2$ ) quand le pourcentage de  $\text{SiO}_2$  augmente de 0 à 100 % avec une tendance à chuter plus rapidement pour les faibles pourcentages de  $\text{SiO}_2$ . En revanche, l'indice de réfraction des films expérimentaux varie de 2,11 à 1,95 entre 0 et 10 % de  $\text{SiO}_2$  puis diminue plus faiblement de 1,95 à 1,84 entre 10 % et 30 % de  $\text{SiO}_2$ . Il apparaît donc que l'indice de réfraction pour les échantillons ayant peu d'oxygène (fraction volumique entre 0 et 0,1) suit bien la loi des mélanges 1 (sauf pour le film ne possédant pas d'oxygène, indice plus élevé). Les échantillons possédant un peu plus d'oxygène (fraction volumique entre 0,1 et 0,3) ont tendance à avoir des indices plus importants que ceux de la loi des mélanges 1. Cette différence peut provenir de la sur-stœchiométrie en azote des échantillons expérimentaux. En effet, l'échantillon ne contenant pas d'oxygène est riche en azote et l'indice de réfraction est plus élevé que celui du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Une deuxième loi des mélanges prenant en compte cette sur-stœchiométrie est donc effectuée.

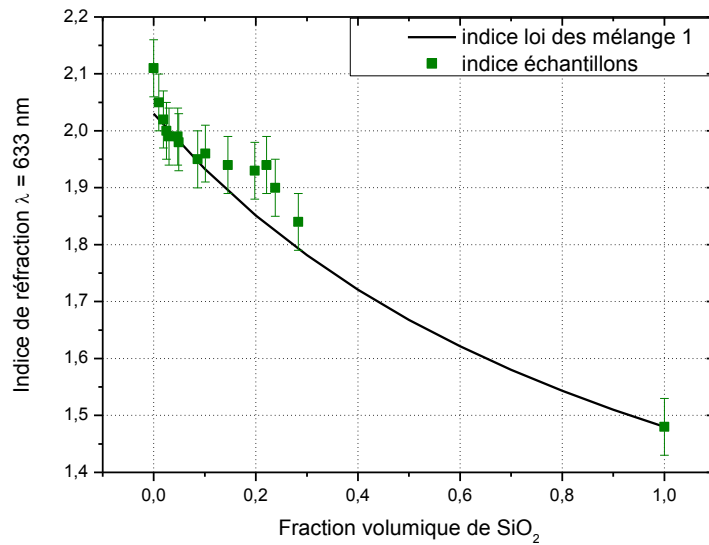


Figure 2.49 : Comparaison de l'indice de réfraction calculé selon la loi des mélanges 1 et mesuré expérimentalement en fonction de la fraction volumique de  $\text{SiO}_2$ .

#### - Loi des mélanges 2 :

La composition des échantillons expérimentaux étant sur-stœchiométrique en azote et en oxygène, la loi des mélanges 2 a été recalculée en prenant la structure simulée du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  dopée avec deux molécules de  $\text{N}_2$  ayant une distance interatomique de 102 pm et un  $\text{SiO}_2$  phase- $\alpha$  qui serait dopé avec un atome O. Les calculs de la composition chimique et de l'indice de réfraction seront réalisés avec le volume du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  +  $\text{N}_2$  et  $\text{SiO}_2$  phase- $\alpha$  + O (cf. tableau 2.17). De la même manière que la loi des mélanges 1, le pourcentage volumique de  $\text{SiO}_2$  + O des films minces de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  est calculé grâce à leurs concentrations atomiques d'oxygène.

	$\text{Si}_3\text{N}_4$ phase- $\beta$ + $\text{N}_2$	$\text{SiO}_2$ phase- $\alpha$ + O
$\rho$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	3,52	2,99
$M$ ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	154,29	76,08
$n_{633}$	2,13	1,48

Tableau 2.17 : Récapitulatifs des différentes valeurs d'indices utiles pour la loi des mélanges 2.

La comparaison entre la composition chimique calculée selon la loi des mélanges 2 et celle des échantillons expérimentaux en fonction de la fraction volumique de  $\text{SiO}_2$  + O est observée dans la figure 2.50. La composition chimique de la loi des mélanges 2 varie de la même manière que la loi des mélanges 1, mais avec une teneur en silicium plus faible variant de 37,5% at. à 28,6% at. La teneur en azote et oxygène est augmentée et varie respectivement de 62,5 à 0% at. et de 0 à 71,4% at. Le calcul avec la loi des mélanges 2 permet d'avoir une composition chimique identique entre l'échantillon ne possédant pas d'oxygène et celui ne possédant pas d'azote. En revanche, pour les films de nitrure possédant de l'oxygène, il apparaît toujours une sur-stœchiométrie en azote d'environ 4%.

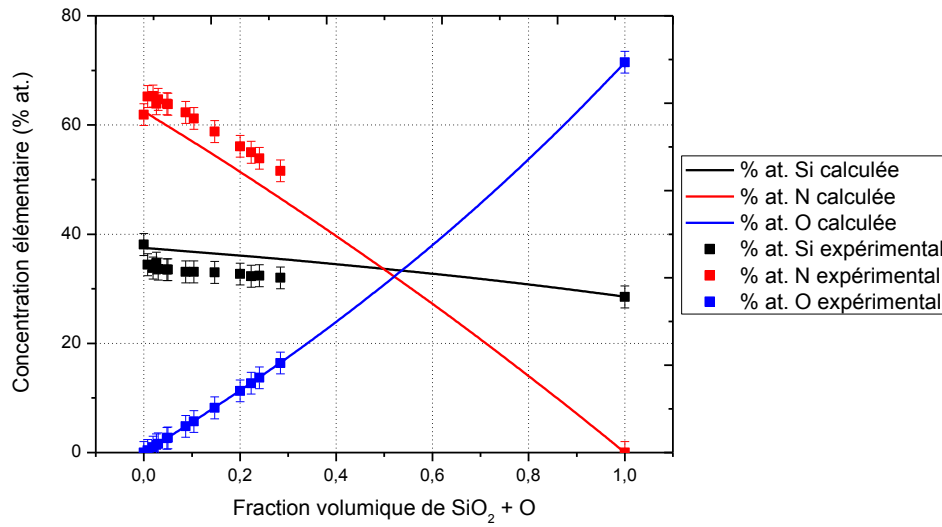


Figure 2.50 : Comparaison de la composition chimique calculée selon la loi des mélanges 2 et mesurée expérimentalement en fonction du pourcentage volumique de  $\text{SiO}_2 + \text{O}$ .

La figure 2.51 montre l'indice de réfraction à  $\lambda = 633 \text{ nm}$  calculé selon la loi des mélanges 2 et ceux mesurés expérimentalement en fonction de la fraction volumique de  $\text{SiO}_2 + \text{O}$ . L'indice de réfraction calculé pour la loi des mélanges 2 diminue de 2,13 à 1,48 lors de l'augmentation du pourcentage de  $\text{SiO}_2$  dans le film. Lors du calcul de la loi des mélanges 2, l'indice de réfraction est très proche pour l'échantillon ne possédant pas d'oxygène et celui ne possédant pas d'azote. De plus, se sont maintenant les indices de réfraction des échantillons ayant le plus d'oxygène (entre 0,1 et 0,3) qui correspondent aux indices de réfraction calculés. En revanche, dans la loi des mélanges 2, les indices des échantillons possédant moins d'oxygène sont sous évalués par rapport à ceux calculés.

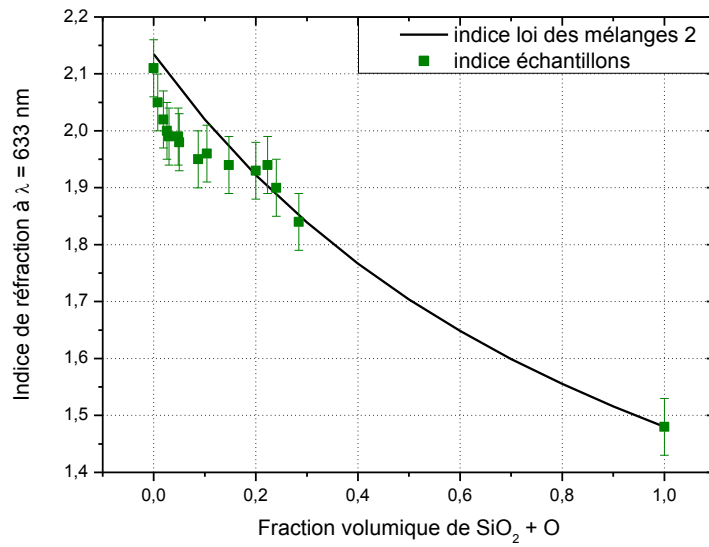


Figure 2.51 : Comparaison de l'indice de réfraction calculé selon la loi des mélanges 2 et mesuré expérimentalement en fonction du pourcentage volumique de  $\text{SiO}_2 + \text{O}$ .

Les deux lois des mélanges réalisées ne correspondent pas exactement aux résultats expérimentaux. Toutefois, combiner les deux lois des mélanges permet de se rapprocher grandement du résultat expérimental. Au final, il est donc plus probable de former des films minces de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mélangés avec du  $\text{SiO}_2$  que d'avoir des atomes d'oxygène insérés dans la structure du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les films minces de nitrure de silicium élaborés en pulvérisation cathodique par procédé conventionnel contenant de l'oxygène semblent correspondre à un mélange complexe de petit domaine de type  $\text{Si}_3\text{N}_4$  phase- $\beta$  dopé par deux molécules de  $\text{N}_2$  avec de petit domaine de type  $\text{SiO}_2$ .

## CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter différentes caractéristiques et propriétés optiques des films minces de nitrure de silicium élaborés suivant différentes conditions de pulvérisation cathodique réactive.

Au départ, l'étude des propriétés des films minces élaborés en pulvérisation cathodique réactive conventionnelle a été réalisée. Changer les conditions de dépôt a permis de modifier certaines caractéristiques optiques des films minces. Premièrement, augmenter le débit d'azote induit une oxydation de plus en plus importante des films de nitrure de silicium. Ils deviennent alors des films d'oxynitrures de silicium présentant une diminution de l'indice de réfraction et une augmentation de la band gap. Deuxièmement, même à très bas débit d'azote, les films minces de nitrure de silicium sont toujours sur stœchiométriques en azote mais leurs propriétés optiques sont améliorées. De plus, l'étude sur l'épaisseur a permis de montrer que réduire l'épaisseur de la couche mince ne dégrade pas l'indice de réfraction et favorise même sa transmission. Ceci aura son intérêt pour réaliser des multicouches antireflets.

Ensuite, la pulvérisation cathodique réactive en procédé RGPP a permis de réaliser des couches de nitrure de silicium stœchiométriques. En effet, grâce à un meilleur contrôle de la quantité de gaz réactif injecté dans l'enceinte de pulvérisation, nous avons pu diminuer la concentration d'azote dans les couches minces jusqu'à correspondre à la composition chimique du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . L'indice de réfraction de cette couche mince est à 2,34, valeur supérieure à la valeur de 2 obtenue pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Par la suite, l'étude des propriétés des films minces élaborés en pulvérisation cathodique par deux techniques GLAD a permis de réaliser un comparatif. D'une part, l'étude a montré que l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat permettait d'élaborer des couches minces de plus en plus colonnaires et poreuses. Ces colonnes et cette porosité introduisent de l'oxygène (de 0 à 15%) dans nos films minces de silicium et surtout diminuent fortement les indices de réfraction (de 2,11 à 1,58). D'autre part, les deux techniques GLAD permettent d'élaborer des films aux indices optiques proches pour des angles d'inclinaison différents. L'angle de  $80^\circ$  par la technique GLAD conventionnel semble se rapprocher de l'angle de  $50^\circ$  en GLAD Moteur.

Enfin, les différentes simulations numériques et les lois des mélanges ont permis d'étudier les possibles structures des films minces de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  élaborés. Les films minces de nitrure de silicium produits auraient donc une structure de la forme du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$  dopée avec deux molécules de  $\text{N}_2$ . Les couches minces d'oxynitrure de silicium semblent correspondre à une combinaison de petit domaine du type cette structure avec de petit domaine de type  $\text{SiO}_2$ .

Au final, l'objectif fixé pour cette étude étant d'obtenir un indice de réfraction le plus élevé possible tout en restant transparent dans le domaine du visible a été atteint. Pour cela deux conditions de pulvérisation cathodique ont donc été retenues. La première condition correspond à la pulvérisation cathodique réactive en procédé conventionnel avec :  $P = 50 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$  et  $P_T = 0,7 \text{ Pa}$  permettant d'obtenir un indice de réfraction de 2,07 à 633 nm et une transmission moyenne de 83% à 633 nm. La deuxième condition correspond à la pulvérisation cathodique réactive en procédé RGPP avec :  $T = 45 \text{ s}$ ,  $t_{\text{ON}} = 20 \text{ s}$ ,  $\tau_{\text{mou}} = 10 \text{ s}$ ,  $Q_{\text{N}_2, \text{max}} = 1 \text{ sccm}$  et  $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,3 \text{ sccm}$ . Ces conditions permettront d'élaborer un film ayant un indice de réfraction de 2,21 à 633 nm avec une transmission moyenne de 78 % à 633 nm. Le prochain chapitre portera sur l'étude des propriétés des films minces d'oxyde de silicium en fonction des conditions de pulvérisation cathodique réactive utilisées.



# CHAPITRE III : ETUDE DE FILMS MINCES DE SiO<sub>x</sub>

## Introduction

Ce chapitre est destiné à exposer les principaux résultats de la caractérisation des films minces d'oxyde de silicium élaborés en pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Comme dans le chapitre précédent, plusieurs procédés de pulvérisation cathodique réactive seront utilisés pour étudier leurs impacts sur les caractéristiques des films de SiO<sub>x</sub>. Le but final sera de trouver les conditions de dépôt pour élaborer des couches minces de SiO<sub>x</sub> ayant les meilleures caractéristiques pour créer des multicouches antireflets, soit trouver un indice de réfraction le plus faible possible.

La première partie a pour objectif de rappeler certains travaux marquants des couches minces de SiO<sub>x</sub> permettant de mieux appréhender les différentes caractéristiques et propriétés obtenues de ces films.

Dans la deuxième partie, les différentes couches minces de SiO<sub>x</sub> seront élaborées en procédé conventionnel (CP) par pulvérisation cathodique réactive. L'étude fera état des différentes caractéristiques et propriétés de ces couches suivant leurs conditions d'élaboration.

Dans la troisième partie, les couches de SiO<sub>x</sub> seront élaborées par pulvérisation cathodique réactive en procédé gaz pulsé (RGPP). Leurs caractéristiques et propriétés optiques seront étudiées. D'après les résultats obtenus sur les films minces de SiN<sub>y</sub>, cette méthode ne sera probablement pas idéale pour diminuer l'indice de réfraction des films de SiO<sub>x</sub>.

En revanche, la pulvérisation cathodique réactive sous incidence oblique, notée GLAD, sera étudiée dans l'objectif de réduire l'indice de réfraction des couches minces de SiO<sub>x</sub>. La quatrième partie sera consacrée à l'étude de ces couches suivant deux techniques GLAD.

La dernière partie fera l'objet d'une étude structurale théorique du SiO<sub>2</sub> pour mieux appréhender les propriétés des couches minces de SiO<sub>x</sub> à l'échelle nanométrique. Différentes simulations numériques seront effectuées pour mieux comprendre les résultats expérimentaux obtenus.

# 1. Etude bibliographique des films minces de SiO<sub>2</sub>

L'oxyde de silicium à l'état naturel est appelé communément silice. Sa composition chimique est le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>). Il est connu depuis l'antiquité et existe sous différentes formes cristallines ou amorphes ou à l'état combiné dans les silicates. La silice fait partie d'une des familles les plus complexes et abondantes de matériaux, existant dans de nombreux minéraux à l'état naturel mais également couramment synthétisé dans l'industrie.

## - Structure du SiO<sub>2</sub> :

L'unité structurelle de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre (Figure 3.1).

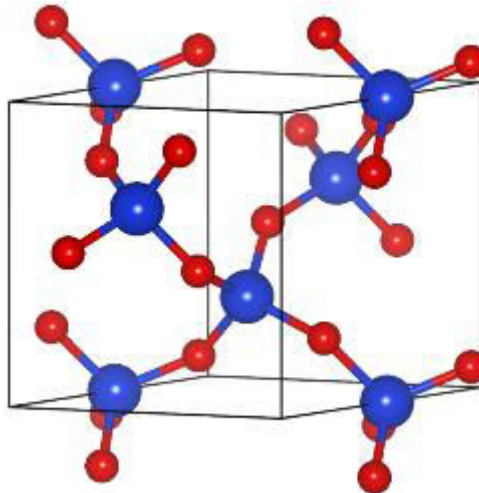


Figure 3.1 : Motif de base du SiO<sub>2</sub>.

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres de SiO<sub>4</sub> reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets "oxygènes". Le SiO<sub>2</sub> possède plusieurs formes cristallines en plus de ses formes amorphes représentées dans la figure 3.2. Les paramètres de maille des structures les plus basiques du SiO<sub>2</sub> sont répertoriés dans le tableau 3.1.

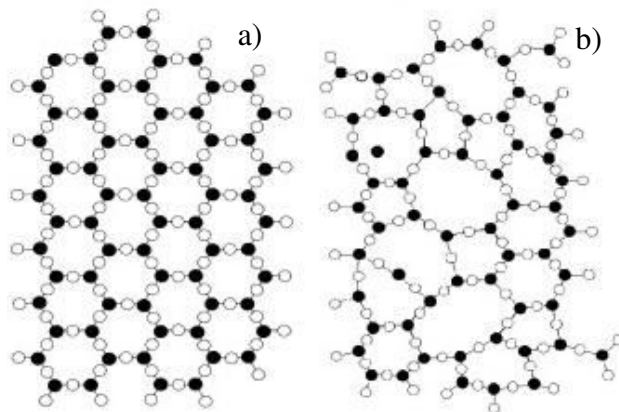


Figure 3.2 : Représentation schématique d'une structure du SiO<sub>2</sub> a) cristalline et b) amorphe.

SiO <sub>2</sub>	Paramètre de maille (nm)		liaison Si-O-Si	
	a	c	Angle (°)	Longueur (nm)
α-quartz	0,491	0,541	144	0,1610
β-quartz	0,49	0,545	146,9	0,1616
amorphe	X	X	120-180	0,162

Tableau 3.1 : Paramètres de maille des différentes structures de la silice [92].

### - Propriétés du SiO<sub>2</sub> :

Les propriétés du SiO<sub>2</sub> sont complémentaires de celles du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La silice possédant une densité plus faible que le nitrure de silicium, elle engendre des contraintes mécaniques plus faibles mais elle constitue une mauvaise barrière de diffusion des ions et dopants [1]. En revanche, la résistivité (de l'ordre de 10<sup>15</sup> à 10<sup>16</sup> Ω.cm) et la constante diélectrique élevée (environ 8) de la silice lui confèrent de meilleures propriétés isolantes [76,93]. Comme le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le SiO<sub>2</sub> est transparent dans les longueurs d'onde du visible mais il possède un faible indice de réfraction de l'ordre de 1,46 pour une longueur d'onde de 633 nm [69,76,94]. Ce matériau apparaît donc tout naturellement comme un bon candidat, associé au SiN<sub>y</sub>, pour réaliser des multicouches antireflets à performances optiques élevées.

## 2. Elaboration et caractérisation des films SiO<sub>x</sub> en mode conventionnel

Deux séries ont été réalisées en pulvérisation cathodique magnétron par procédé conventionnel pour étudier le comportement des propriétés des films minces de SiO<sub>x</sub> suivant leurs conditions de dépôt. Le but étant de trouver les paramètres pour lesquelles le film de SiO<sub>x</sub> aura l'indice de réfraction le plus faible possible tout en restant transparent dans les longueurs d'onde du visible.

### 2.1. Procédés d'élaboration

Comme dans le chapitre précédent, l'indice de réfraction est déterminé par la méthode de Swanepoel [40,41]. Le temps de dépôt des échantillons a donc été calculé pour que leurs épaisseurs soient de l'ordre de 700 nm. Les différents dépôts ont été réalisés sur silicium pour déterminer les caractéristiques fondamentales (composition et morphologie) des couches minces obtenues et sur saphir pour les caractéristiques fonctionnelles (propriétés optiques). Le choix s'est porté sur le saphir car il est transparent dans le visible et son indice de réfraction est de 1,76 à 633 nm. La silice ayant un indice de réfraction d'environ 1,46 à 633nm, le saphir est le substrat idéal pour calculer l'indice de réfraction grâce à la méthode de Swanepoel.

### 2.1.1. Paramètres de dépôt

Deux séries ont été réalisées par pulvérisation cathodique réactive en procédé CP. Elles ont été élaborées à une puissance de 50 W et un débit d'argon constant de  $Q_{Ar} = 3$  sccm. Dans la série 1, le débit d'oxygène varie de 0,5 à 2 sccm et la pression totale varie de 0,78 à 0,95 Pa. Dans la série 2, un débit d'azote constant de  $Q_{N_2} = 1$  sccm est injecté dans l'enceinte de pulvérisation et le débit d'oxygène varie de 0,2 à 2 sccm et la pression totale varie de 0,88 à 1,15 Pa. Cette série a été réalisée pour savoir s'il était possible d'élaborer des films d'oxynitrides de silicium en procédé CP.

### 2.1.2. Vitesses de dépôt

L'influence du débit d'oxygène sur la vitesse de dépôt des films de SiO<sub>x</sub> est exposée sur la figure 3.3. La vitesse de dépôt est déterminée grâce à des mesures au profilomètre. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type de toutes ces mesures réalisées (mesures décrites dans le chap. I, § 3.2.1). La vitesse de dépôt du silicium dans ces conditions de pulvérisation dans une atmosphère non réactive, sans azote, est de l'ordre de 560 nm.h<sup>-1</sup>. Ceci correspond au régime de pulvérisation élémentaire (RPE) où seuls les atomes de silicium sont expulsés de la cible pour atteindre le substrat. Dès l'instant où l'oxygène est introduit dans l'enceinte, la vitesse de dépôt chute brutalement (environ 2 fois plus lente). Cette forte diminution de la vitesse de dépôt correspond au passage du régime de pulvérisation élémentaire (RPE) au régime de pulvérisation de composé (RPC) où la pollution de la cible par l'oxygène provoque cette diminution. Ensuite, quelle que soit la série, l'augmentation de ce débit d'oxygène ne diminue que légèrement la vitesse de dépôt de 300 nm.h<sup>-1</sup> à 250 nm.h<sup>-1</sup>. En revanche l'introduction d'azote, en même temps que l'oxygène, n'influe pas sur la vitesse de dépôt. L'oxygène étant plus réactif que l'azote vis à vis du silicium, l'introduction même en très faible quantité provoque une pollution par l'oxygène quasiment totale de la cible de silicium.

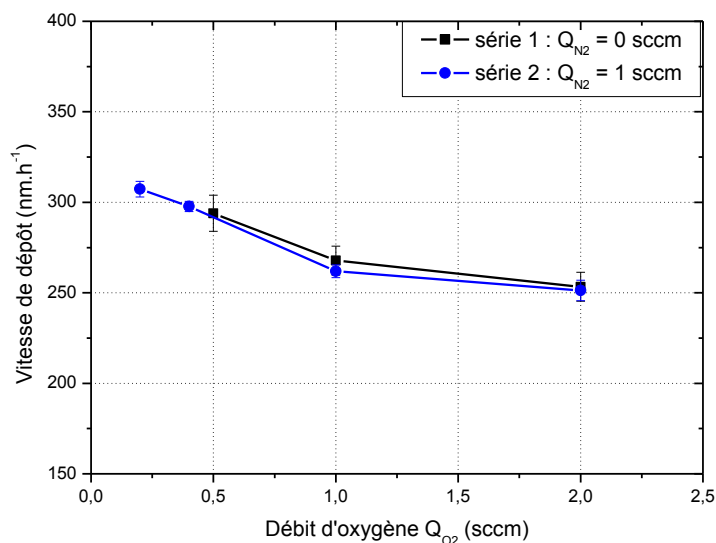


Figure 3.3 : Evolution de la vitesse de dépôt des séries 1 et 2 en fonction du débit d'oxygène introduit dans l'enceinte de pulvérisation.

## 2.2. Composition, morphologie et propriétés optiques

### 2.2.1. Composition chimique

Les compositions chimiques des films des séries 1 et 2, représentées sur la figure 3.4, sont obtenues à partir de mesures EDS. Les barres d'erreur correspondent au plus grand écart des mesures réalisées sur différents échantillons ayant les mêmes conditions de dépôt. La composition chimique des films d'oxyde de silicium (séries 1 et 2) reste identique. Les pourcentages atomiques de silicium et d'oxygène sont respectivement de 30 et 70 %. La composition chimique des films de SiO<sub>x</sub> est proche de la stœchiométrie du SiO<sub>2</sub> (33,3 % at. de silicium et 66,7% at. d'oxygène), mais les échantillons expérimentaux ont tous tendance à être sur-stœchiométriques en oxygène. En pulvérisation cathodique réactive conventionnelle, l'introduction d'un débit d'oxygène même le plus faible possible ( $Q_{O_2} = 0,2$  sccm) avec de l'azote ( $Q_{N_2} = 1$  sccm) ne permet pas de former des films d'oxynitrures de silicium. Ils deviennent des films de SiO<sub>x</sub>, avec  $x \geq 2$ . Cela provient du fait que l'oxygène est beaucoup plus réactif que l'azote vis-à-vis du silicium.

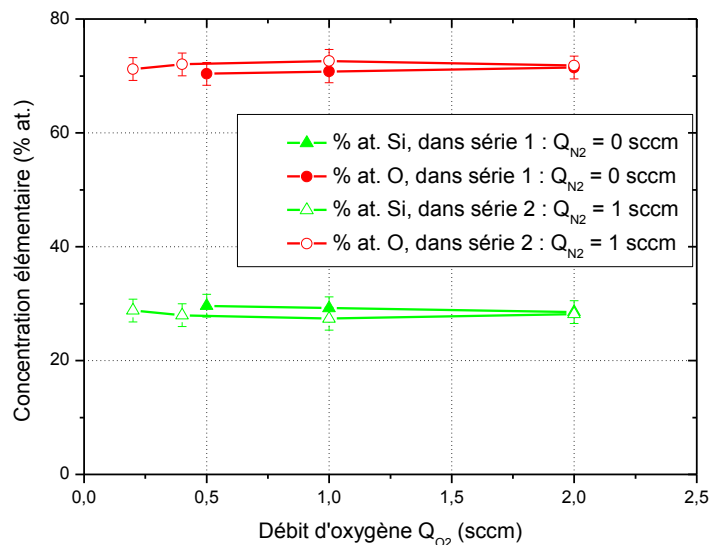
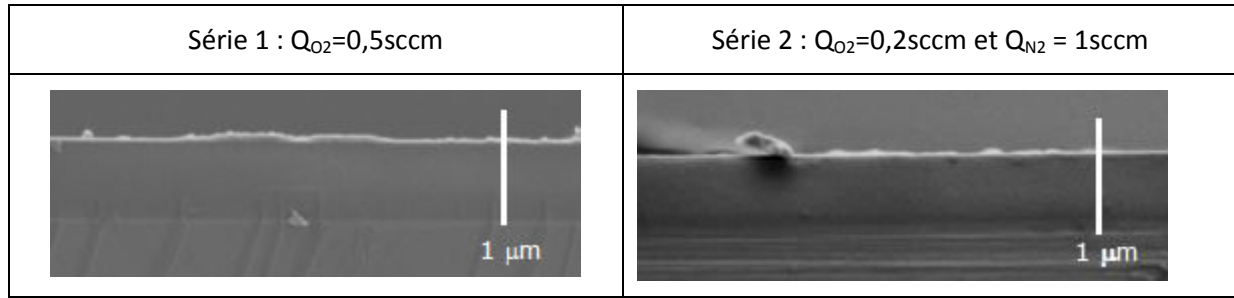


Figure 3.4 : Evolution de la composition chimique des séries 1 et 2 en fonction du débit d'oxygène.

### 2.2.2. Morphologie : MEB

Les morphologies des couches minces déposées sur silicium sont observées par microscopie électronique à balayage. Le tableau 3.2 représente deux fractographies transverses de la série 1 et 2. Le film de SiO<sub>x</sub> de la série 1 et de la série 2 semble dense et non poreux.

Tableau 3.2 : Micrographies MEB, vues en coupe des films de SiO<sub>x</sub> des séries 1 et 2, déposés sur silicium.

### 2.2.3. Propriétés optiques

La figure 3.5 montre les spectres de transmission des films minces des séries 1 et 2 sur substrat en saphir en fonction de la longueur d'onde. Il apparaît que le substrat de saphir possède une transmission plus faible (85 % dans le visible) que le quartz (92 % dans le visible). Ceci est dû à sa composition chimique (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et à sa structure, lui permettant d'avoir un indice de réfraction important  $n_{633} = 1,78$  tout en restant transparent dans le visible. Les spectres de transmission des films des séries 1 et 2 sont semblables. La diminution de quelques pourcents des franges d'interférence minimum ( $T_m$ ) des échantillons expérimentaux comparés au substrat est due à une légère absorption de celui-ci. La méthode de Tauc [47] permet de calculer la band gap optique grâce au spectre de transmission du matériau et plus précisément dans la zone de longueur d'onde proche du seuil d'absorption. Le seuil d'absorption des films de SiO<sub>x</sub> n'apparaissant pas, la band gap optique ne peut pas être déterminée. Les spectres de transmission permettent seulement de dire que la band gap optique des échantillons de SiO<sub>x</sub> est supérieure à 6,5 eV donc supérieure aux films de SiN<sub>y</sub>.

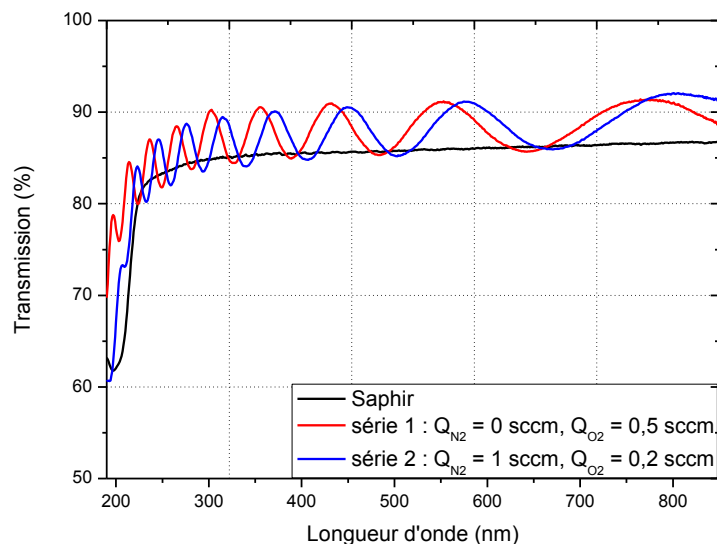


Figure 3.5 : Spectres de transmission d'un échantillon des séries 1 et 2 en fonction de la longueur d'onde dans le visible.

L'indice de réfraction est déterminé par la méthode de Swanepoel. Les barres d'erreur ont été déterminées suite à des tests sur divers échantillons avec différents "fit" de calcul (cf. chap. I, § 3.3.2) Les indices de réfraction des échantillons expérimentaux de SiO<sub>x</sub> sont tous équivalents à celui du SiO<sub>2</sub> (soit 1,46 à 633 nm), quelles que soient les conditions de dépôt comme observé dans la figure 3.6.

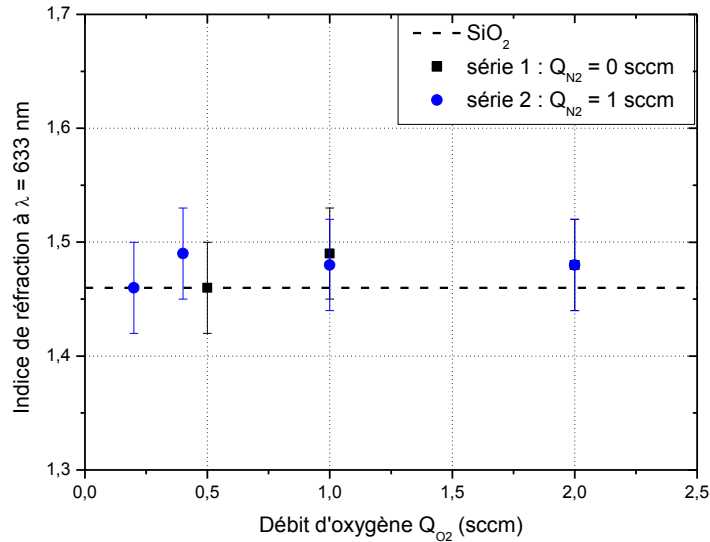


Figure 3.6 : Indice de réfraction à 633 nm des séries 1 et 2 en fonction du débit d'oxygène.

En conclusion, lors d'une pulvérisation cathodique réactive conventionnelle, dès que de l'oxygène est introduit dans l'enceinte de pulvérisation (avec ou sans azote), les films minces élaborés deviennent des films de SiO<sub>x</sub> avec des propriétés optiques similaires à celles du SiO<sub>2</sub>.

### 3. Elaboration et caractérisation des films SiO<sub>x</sub> en mode gaz pulsé

Après avoir vu les caractéristiques des couches minces de SiO<sub>x</sub> obtenues en procédé conventionnel, d'autres séries ont été réalisées en pulvérisation cathodique magnétron en procédé RGPP pour essayer de changer leurs propriétés. Le but est donc d'étudier le comportement des propriétés optiques des films minces de SiO<sub>x</sub> suivant leurs conditions de dépôt en procédé RGPP.

#### 3.1. Procédés d'élaboration

Comme précédemment, les différents dépôts ont été réalisés sur silicium et sur saphir avec une épaisseur d'environ 700 nm. Tous les échantillons élaborés en procédé RGPP ont été réalisés avec un signal de forme exponentielle en faisant varier les différents paramètres de dépôt comme représenté dans la figure 3.7. Le choix d'utiliser le signal exponentiel a été effectué après quelques

recherches et réflexions car c'est le signal le plus polyvalent. En effet, il permet de choisir de nombreux créneaux d'introduction de gaz réactif compris entre le créneau carré et triangulaire en changeant simplement l'un de ses paramètres, en particulier  $\tau_{\text{mou}}$  et  $\tau_{\text{des}}$ .

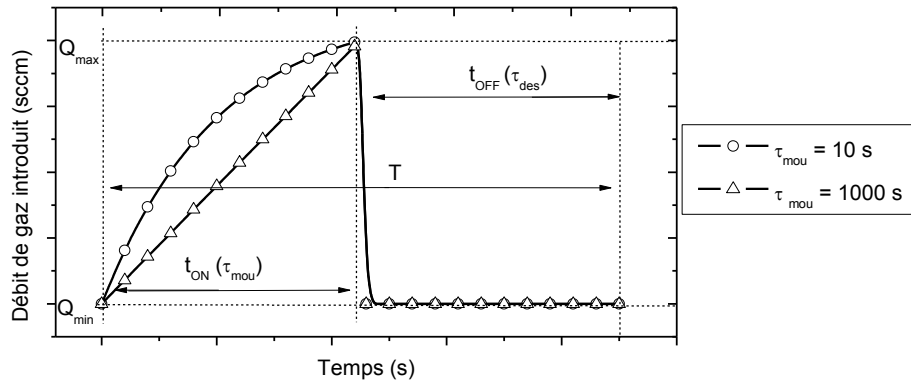


Figure 3.7 : Forme du signal exponentiel utilisé en procédé RGPP pour les échantillons de SiO<sub>x</sub>.

Le signal exponentiel possédant plusieurs paramètres, il faut choisir sa période ( $T$ ) avec le temps d'injection ( $t_{\text{ON}}$ ) et le temps de coupure ( $t_{\text{OFF}}$ ) puis les temps d'augmentation et de diminution du débit de gaz ( $\tau_{\text{mou}}$  et  $\tau_{\text{des}}$ ) et enfin les débits minimum et maximum de gaz injecté ( $Q_{\text{min}}$  et  $Q_{\text{max}}$ ). Pour les différentes séries, les paramètres inchangés sont la période  $T = 45$  s et le temps de descente  $\tau_{\text{des}} = 0,1$  s, L'influence des autres paramètres a donc été étudiée.

### 3.1.1. Paramètres de dépôt

Dans les deux séries RGPP, l'étude est réalisée selon la durée d'injection du gaz introduit ( $t_{\text{ON}}$ ) dans l'enceinte de pulvérisation et suivant le temps  $\tau_{\text{mou}}$  (cf. figure 3.7). Les échantillons ont été élaborés avec une puissance de 50 W et un débit d'argon constant de  $Q_{\text{Ar}} = 3$  sccm. Les différents paramètres du signal exponentiel utilisé sont résumés dans le tableau 3.3. Les débitmètres des gaz réactifs permettent d'injecter un débit minimal de 0,2 sccm. Sachant que pour la pulvérisation CP, les échantillons sont complètement oxydés avec ce débit d'oxygène, le débit minimal d'oxygène ( $Q_{\text{O}_2, \text{min}}$ ) en RGPP sera égal à 0 sccm. Les différents résultats élaborés en procédé RGPP seront représentés suivant la quantité d'oxygène introduite ( $Q^{\text{té}}(\text{O}_2)$ ) dans l'enceinte de pulvérisation par période ( $T$ ) calculée à partir de l'équation I-6 (cf. chapitre I.2.4).

Nom	Paramètres temporels (s)		Débit oxygène (sccm)
CP			$Q_{\text{O}_2}$ constant
RGPP 1	$T = 45$ $t_{\text{ON}} = 20, 30 \text{ et } 40$	$\tau_{\text{mou}} = 10$ $\tau_{\text{des}} = 0,1$	$Q_{\text{O}_2, \text{max}} = 1$ $Q_{\text{O}_2, \text{min}} = 0$
RGPP 2	$T = 45$ $t_{\text{ON}} = 30 \text{ et } 40$	$\tau_{\text{mou}} = 1000$ $\tau_{\text{des}} = 0,1$	$Q_{\text{O}_2, \text{max}} = 1$ $Q_{\text{O}_2, \text{min}} = 0$

Tableau 3.3 : Paramètres du signal exponentiel pour les différents échantillons de SiO<sub>x</sub> réalisés selon les procédés RGPP et comparés au procédé conventionnel.



### 3.1.2. Vitesse de dépôt

La figure 3.8 montre la vitesse de dépôt des films élaborés en procédé RGPP et CP en fonction de la quantité d'oxygène injectée par période dans l'enceinte de pulvérisation. Pour les deux séries RGPP, la vitesse de dépôt diminue lorsque la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte de pulvérisation augmente. En revanche, pour le procédé conventionnel, la vitesse de dépôt reste approximativement similaire (environ 280 nm.h<sup>-1</sup>) quelle que soit la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte. Comme observé dans la partie 2.1.2, en procédé conventionnel, le régime de pulvérisation de composé (RPC) et la pollution complète de la cible pour les films d'oxyde de silicium est très rapide et nécessite peu d'oxygène. Cependant, pour les séries RGPP, l'augmentation de la vitesse de dépôt provient de la dépollution de la cible pendant la durée  $t_{OFF}$  car  $Q_{O_2,min}$  est égale à 0 sccm. Si la durée  $t_{OFF}$  est assez importante, il est donc possible de passer du régime RPC au régime RPE (pulvérisation élémentaire) permettant l'augmentation de la vitesse de dépôt des films de SiO<sub>x</sub>. En revanche, avec le passage du régime RPC en régime RPE, il est fort probable que les échantillons élaborés en RGPP soient formés de multicouches SiO<sub>x</sub>/Si.

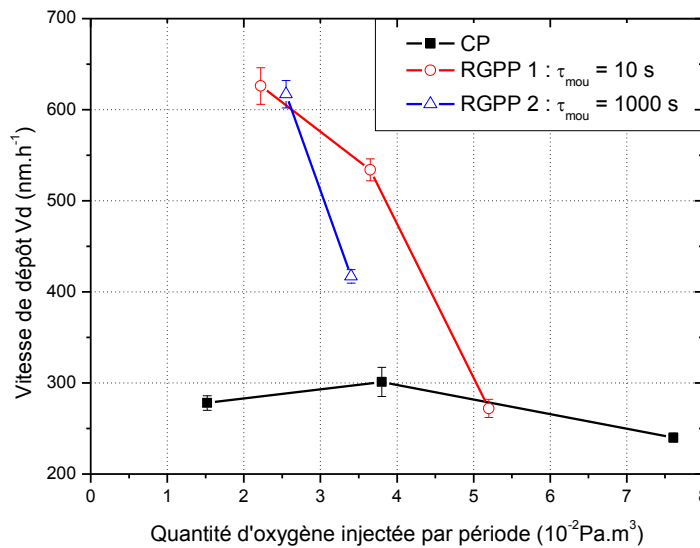


Figure 3.8 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation pour les différents procédés RGPP et CP.

## 3.2. Composition et propriétés optiques

### 3.2.1. Composition chimique

La composition chimique des échantillons de SiO<sub>x</sub> élaborés par procédés RGPP et CP en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation est représentée dans la figure 3.9. La composition chimique des films élaborés en RGPP ayant une quantité d'oxygène supérieure à 3,4×10<sup>-2</sup> Pa.m<sup>3</sup> est similaire à celle des films élaborés en CP avec une teneur en

silicium égale à 29 % at. et une teneur en oxygène de 71 % at. Ces différents films ont tous tendance à être sur-stœchiométriques en oxygène. En revanche, les films élaborés en RGPP ayant une quantité d'oxygène inférieure à  $3,4 \times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$  sont sous-stœchiométriques en oxygène avec une teneur en oxygène variant de 58 à 50 % at. Au vu de ces résultats, il apparaît que le procédé RGPP permet d'élaborer des films avec une stœchiométrie proche de celle du SiO<sub>2</sub> avec une vitesse de dépôt plus rapide que celle du procédé conventionnel (pour  $Q^{\text{té}}(\text{O}_2)$  entre  $3,4$  et  $3,7 \times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$ ). Pour ces films, la durée de dépôt en régime de pulvérisation élémentaire (RPE) est donc soit très faible soit inexistante. Cependant, pour les films RGPP ayant une quantité d'oxygène inférieure à  $3,4 \times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$ , la durée du régime RPE est plus importante, formant probablement des multicouches SiO<sub>x</sub>/Si.

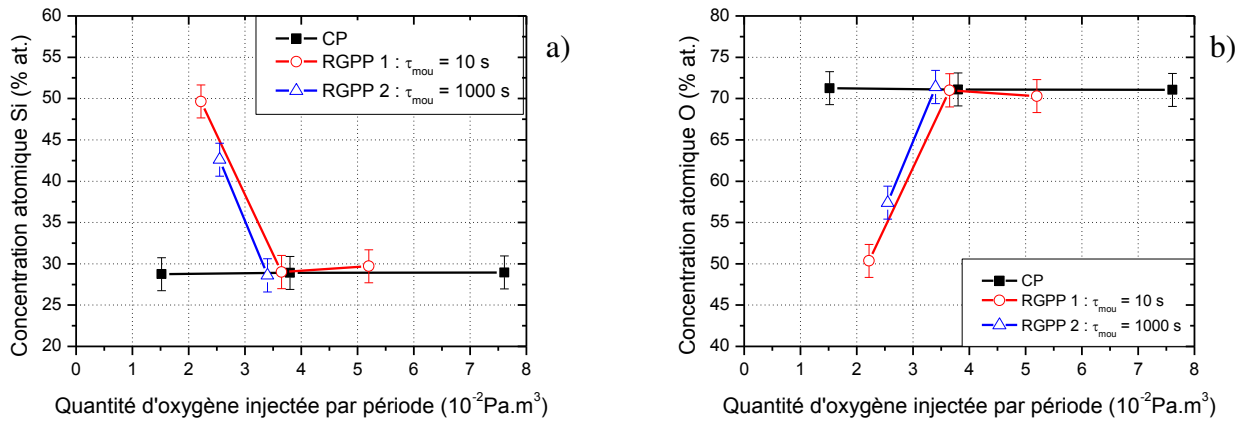


Figure 3.9 : Evolution des concentrations atomiques a) en silicium et b) en oxygène en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation selon différents procédés RGPP et CP.

### 3.2.2. Propriétés optiques

La figure 3.10 représente la transmission moyenne à 633 nm des différents films élaborés en procédés RGPP et CP en fonction de la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte de pulvérisation. Les échantillons de SiO<sub>x</sub> élaborés en RGPP ayant une quantité d'oxygène inférieure à  $3,4 \times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$  sont quasiment opaques dans le visible. Leurs indices de réfraction ne peuvent donc plus être calculés par la méthode de Swanepoel (cf. chap. I, § 3.3.1). Pour les autres films élaborés en RGPP, la transmission reste similaire à ceux élaborés en CP soit 88 %. L'indice de réfraction à 633 nm de ces films est représenté dans la figure 3.11. Les résultats sont semblables à ceux du SiO<sub>2</sub> ( $n_{633} = 1,46$ ). Les propriétés optiques des films minces élaborés en pulvérisation cathodique réactive RGPP sont soit similaires à celles du SiO<sub>2</sub> soit les films ne sont pas assez transparents pour déterminer leurs indices optiques par la méthode de Swanepoel.

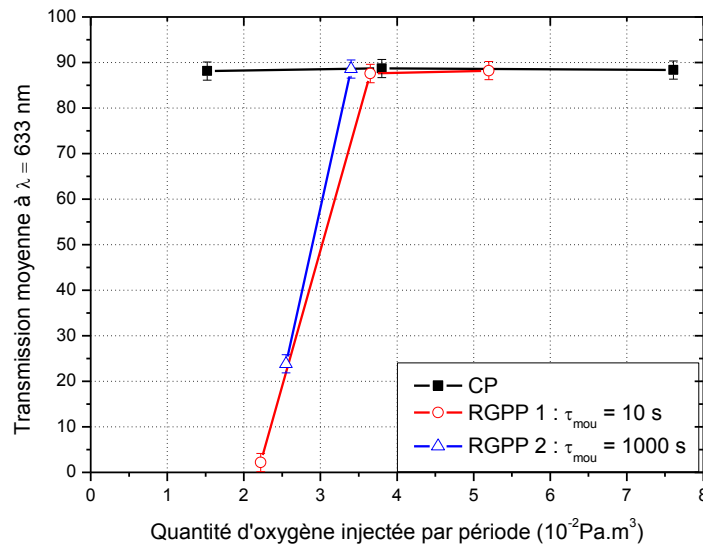


Figure 3.10 : Transmission moyenne à 633 nm en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation selon différents procédés RGPP et CP.

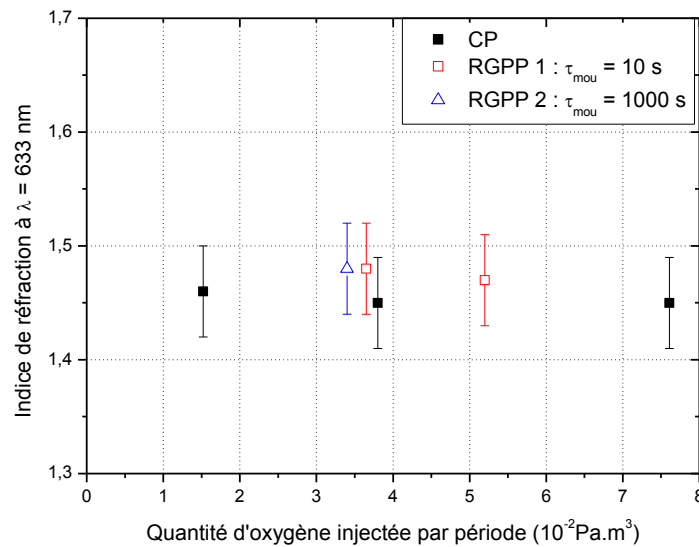


Figure 3.11 : Indice de réfraction à 633 nm en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation selon différents procédés RGPP et CP.

En conclusion, la pulvérisation cathodique réactive en procédé RGPP permet d'élaborer des films avec des propriétés optiques similaires à celles du SiO<sub>2</sub> avec une vitesse de dépôt plus importante que la pulvérisation réactive en procédé conventionnel. En revanche, si la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte est trop faible, la teneur en silicium des films augmente ; ce qui est sûrement dû à la formation de multicouches SiO<sub>x</sub>/Si. Ainsi, il est probable que ce procédé RGPP soit excellent pour réaliser des films d'oxynitride de silicium. Si un débit d'azote est introduit en

continu ou pendant le temps  $t_{OFF}$  du débit d'oxygène, il est réaliste de penser que le film sera formé de multicouches SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>y</sub>. De plus, des travaux ont été publiés, montrant la possibilité d'élaborer des films minces d'oxynitrides selon le procédé RGPP avec un signal rectangulaire [23].

## **4. Elaboration et caractérisation des films SiO<sub>x</sub> par la technique GLAD**

Après avoir examiné les caractéristiques des couches minces de SiO<sub>x</sub> obtenues en procédé RGPP, d'autres échantillons ont été réalisés en pulvérisation cathodique magnétron en procédé conventionnel par la technique GLAD. Le but est d'étudier l'incidence de cette technique sur les caractéristiques optiques des films minces de SiO<sub>x</sub>, pour essayer de diminuer leur indice de réfraction.

### **4.1. Procédés d'élaboration**

Les différents dépôts ont été réalisés sur silicium, sur saphir et sur quartz avec une épaisseur d'environ 700 nm ou plus. Les échantillons ont été élaborés sur quartz pour confirmer la valeur de l'indice de réfraction déterminé sur saphir. Sachant que la pulvérisation cathodique par technique GLAD permet d'incliner le substrat par rapport à la cible, comme observé dans le chapitre I, § 1.3, les couches minces élaborées devraient être colonnaires et poreuses donc avec un indice de réfraction plus faible. En effet, d'après les travaux de Xi et al. [95,96], il est possible d'élaborer des couches minces de SiO<sub>x</sub> à très bas indice de réfraction. Dans leurs travaux, les films préparés par évaporation en inclinant le substrat de 85°, les auteurs élaborent un film de SiO<sub>x</sub> très poreux avec un angle  $\beta$  de colonnes de 45° et un indice de réfraction de 1,08.

#### **4.1.1. Paramètres de dépôt**

Comme pour le chapitre II, § 4.1.1, dans un premier temps, deux séries de SiO<sub>x</sub> ont été élaborées par les techniques GLAD : une série par la technique GLAD classique et l'autre par la technique GLAD Moteur. Les propriétés optiques des couches minces de SiO<sub>x</sub> en pulvérisation réactive conventionnelle étant indépendants de Q<sub>O<sub>2</sub></sub>, les conditions de pulvérisation seront les mêmes que celles utilisées pour les films de SiN<sub>y</sub> (sauf Q<sub>N<sub>2</sub></sub> remplacé par Q<sub>O<sub>2</sub></sub>) soit : P = 50 W, Q<sub>Ar</sub> = 3 sccm, Q<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,5 sccm. Différents angles d'inclinaison ont été testés pour élaborer des couches minces de SiO<sub>x</sub> suivant ces deux techniques GLAD. Leurs caractéristiques sont présentées dans les paragraphes suivants.

## 4.2. Vitesse de dépôt, composition, morphologie et propriétés optiques

### 4.2.1. Comparaison GLAD classique et GLAD Moteur

#### - Vitesse de dépôt

La figure 3.12 représente la vitesse de dépôt des différents films élaborés par les deux techniques GLAD en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat. Pour la technique GLAD classique, la vitesse de dépôt diminue de  $300 \text{ nm.h}^{-1}$  pour un angle de  $0^\circ$  à  $150 \text{ nm.h}^{-1}$  pour l'angle d'inclinaison le plus élevé (soit  $80^\circ$ ). Pour un flux de vapeur équivalente, augmenter l'angle d'inclinaison du substrat va diminuer le nombre d'atomes reçus sur la surface du substrat (pour une unité de surface donnée). La diminution de la vitesse de dépôt par la technique GLAD provient donc de cette diminution du nombre d'atomes reçus ainsi que de l'effet d'ombrage. Pour la technique GLAD Moteur, la vitesse de dépôt diminue de  $300 \text{ nm.h}^{-1}$  pour un angle de  $0^\circ$  à  $40 \text{ nm.h}^{-1}$  pour l'angle moteur de  $50^\circ$ . Comme pour les films de  $\text{SiN}_y$  (cf. chap. II, § 4.1.2), la technique GLAD Moteur provoque une plus forte diminution de la vitesse de dépôt car l'angle moteur ne correspond pas à l'angle d'inclinaison réel du substrat et de ce fait le substrat ne se retrouve plus exactement en face du flux de particules. Pour ces deux techniques, l'épaisseur de la couche mince n'est plus homogène sur toute la longueur du substrat. Cette inhomogénéité en épaisseur des échantillons est due au changement de la distance cible-substrat entre les deux côtés de l'échantillon et à l'effet d'ombrage.

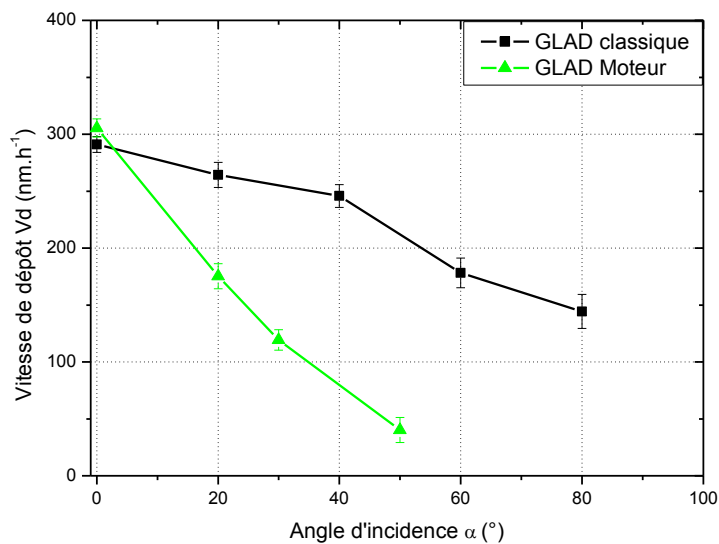


Figure 3.12 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

### - Composition chimique

La figure 3.13 présente l'influence de l'angle d'inclinaison du substrat sur la composition chimique suivant les deux techniques GLAD. Il apparaît que les concentrations atomiques de silicium et d'oxygène restent similaires pour ces deux techniques GLAD quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat. La teneur en silicium est de 30% at. et celle en oxygène de 70% at.

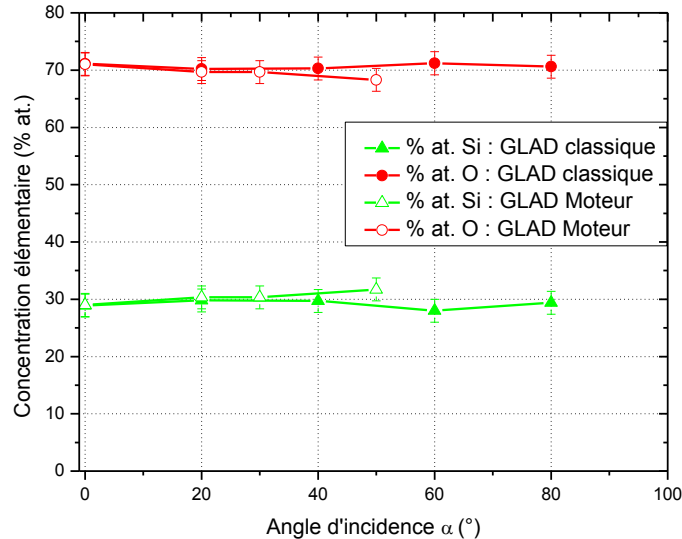


Figure 3.13 : Evolution de la concentration élémentaire de films de  $\text{SiO}_x$  en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

### - Morphologie : MEB

Les figures du tableau 3.4 représentent un comparatif des fractographies des films de  $\text{SiO}_x$  sans angle d'inclinaison et avec l'angle d'inclinaison le plus important pour les deux techniques GLAD. Ces différentes images MEB permettent de voir la morphologie et de retrouver l'angle des colonnes formées ( $\beta$ ) comparé à l'angle d'incidence ( $\alpha$ ) des couches minces élaborées par les deux techniques GLAD. L'image a) représente le film de  $\text{SiO}_x$  élaboré sans incliner le substrat. Il apparaît dense et sans porosité. Les deux autres images b) et c) correspondent respectivement aux films préparés suivant un angle de  $80^\circ$  en GLAD classique et un angle de  $50^\circ$  en GLAD Moteur. Ces deux images montrent une structure colonnaire et poreuse avec des angles de colonnes ( $\beta$ ) de  $25^\circ$ . Comme observé dans le chapitre II, § 4.2.1, pour les films minces de  $\text{SiN}_y$  obtenus par les deux techniques GLAD, l'angle d'inclinaison du substrat le plus important par la technique GLAD classique (soit  $80^\circ$ ) semble correspondre à un angle moteur de  $50^\circ$ .

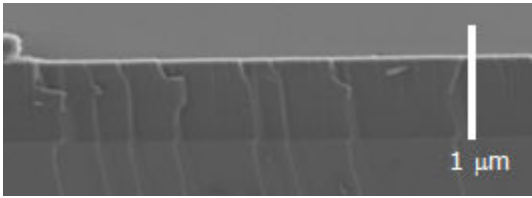
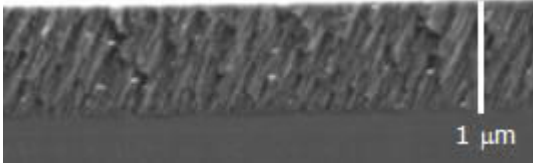
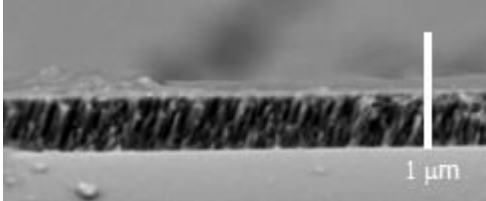
Image MEB : série GLAD	Image MEB : série GLAD Moteur
	
a) $\alpha=0^\circ$	
	
b) $\alpha=80^\circ / \beta=25^\circ$	c) $\alpha_M=50^\circ / \beta=25^\circ$

 Tableau 3.4 : Images MEB de trois échantillons de SiO<sub>x</sub> élaborés par les deux techniques GLAD.

### - Propriétés optiques

L'évolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de l'angle d'incidence d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD est représentée dans la figure 3.14. Pour les deux techniques GLAD, l'indice de réfraction des échantillons SiO<sub>x</sub> (environ 1,48 à 633 nm) a tendance à rester similaire à l'indice de réfraction du SiO<sub>2</sub>. Seul l'angle le plus important pour les deux techniques GLAD ( $\alpha=80^\circ$  et  $\alpha_M=50^\circ$ ) provoque une légère diminution de l'indice de réfraction (1,44 à 633 nm). Contrairement aux films minces de SiN<sub>y</sub> (cf. chap. II, § 4.2.3), l'indice de réfraction des couches minces de SiO<sub>x</sub> ne diminue quasiment pas quel que soit l'angle d'inclinaison du substrat.

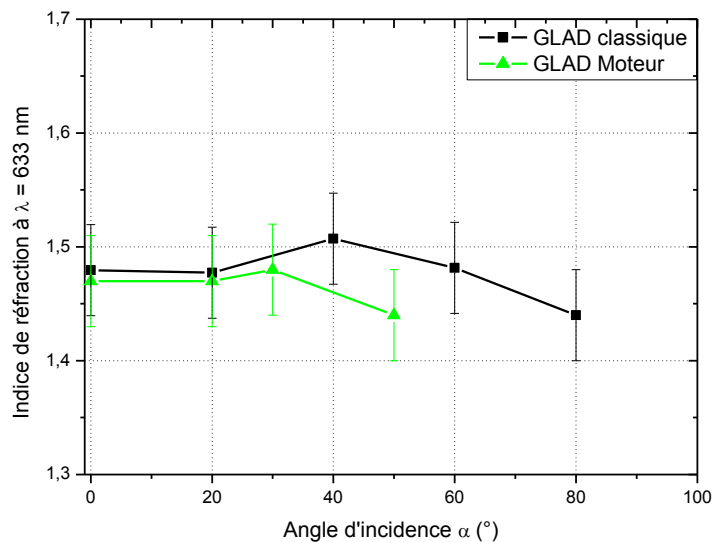


Figure 3.14 : Evolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de l'angle d'inclinaison du substrat pour les deux techniques GLAD.

Même si cette étude n'a pas permis de réellement diminuer l'indice de réfraction des films de SiO<sub>x</sub>, la comparaison des différentes caractéristiques obtenues des films de SiO<sub>x</sub> entre les deux méthodes GLAD a mis en corrélation les deux angles  $\alpha=80^\circ$  et  $\alpha_M=50^\circ$  semblant donner les mêmes résultats. La technique GLAD Moteur ayant l'avantage de ne pas avoir à ouvrir l'enceinte de pulvérisation pour changer l'angle d'inclinaison ou changer d'échantillon et permettant d'obtenir des résultats similaires à la technique GLAD classique, elle sera essentielle lors de la création des multicouches.

#### **4.2.2. GLAD Moteur suivant d'autres conditions de dépôt**

Pour ces différentes séries, seule la technique GLAD Moteur avec un angle d'inclinaison de  $50^\circ$  a donc été retenue pour essayer de diminuer davantage l'indice de réfraction des films de SiO<sub>x</sub>. Les propriétés les plus importantes pour élaborer des multicouches antireflets ont été déterminées comme étant la vitesse de dépôt et l'indice de réfraction. Différentes séries ont donc été effectuées suivant la technique GLAD Moteur avec un angle d'inclinaison de  $50^\circ$  et un débit d'argon  $Q_{Ar} = 3$  sccm.

##### **- Effet de la puissance**

Pour cette série, la puissance de pulvérisation est modifiée de 50 à 260 W pour examiner son effet sur les caractéristiques des films de SiO<sub>x</sub> élaborés par la technique GLAD. Le débit d'argon reste constant à 3 sccm et les débits d'oxygène varient de 0,5 à 1,1 sccm pour garder une pression totale de travail constante de 0,78 Pa. La tension d'autopolarisation varie de -215 V à -800 V. La figure 3.15 représente la vitesse de dépôt et l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de la puissance de pulvérisation. Il apparaît une augmentation de la vitesse de dépôt de 42 à 384 nm.h<sup>-1</sup> pour une puissance variant de 50 à 260 W. Cette augmentation de la vitesse de dépôt est proportionnelle à la puissance appliquée. Elle est due à l'augmentation de l'énergie cinétique et du flux des ions du plasma quand la puissance croît, ce qui provoque une augmentation du taux d'atomes pulvérisés et un nombre d'atomes déposés plus important. L'indice de réfraction a tendance à diminuer avec l'augmentation de la puissance mais cette diminution reste très faible (de 1,44 à 1,39 pour le minimum).



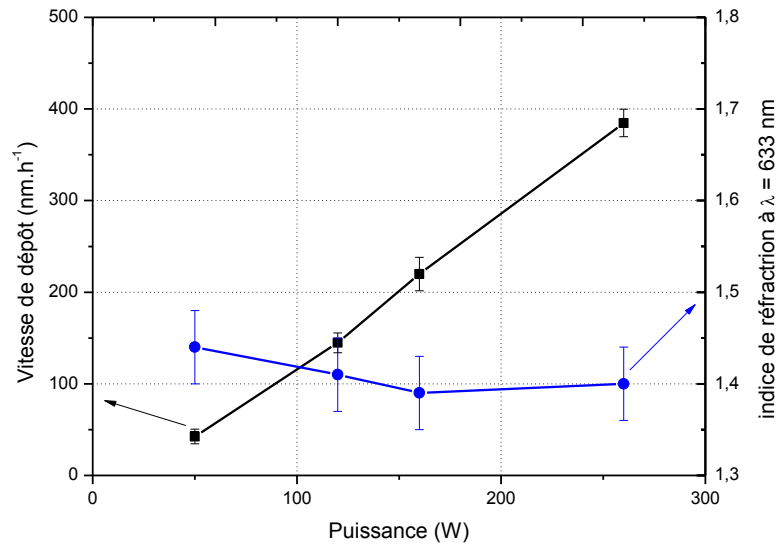


Figure 3.15 : Evolution de la vitesse de dépôt et de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de la puissance de pulvérisation selon la technique GLAD Moteur avec  $\alpha_M = 50^\circ$ .

Les figures du tableau 3.5 représentent les fractographies des films de SiO<sub>x</sub> élaborés en GLAD Moteur avec un angle de  $50^\circ$  suivant différentes puissances de pulvérisation. Les images a), b), c) et d) représentent respectivement les films de SiO<sub>x</sub> élaborés à une puissance de 50, 120, 160 et 240 W. Il apparaît sur ces quatre images une structure colonnaire et poreuse similaire quelle que soit la puissance de pulvérisation, l'angle des colonnes ( $\beta$ ) formé restant très proche (entre  $15^\circ$  et  $20^\circ$ ).

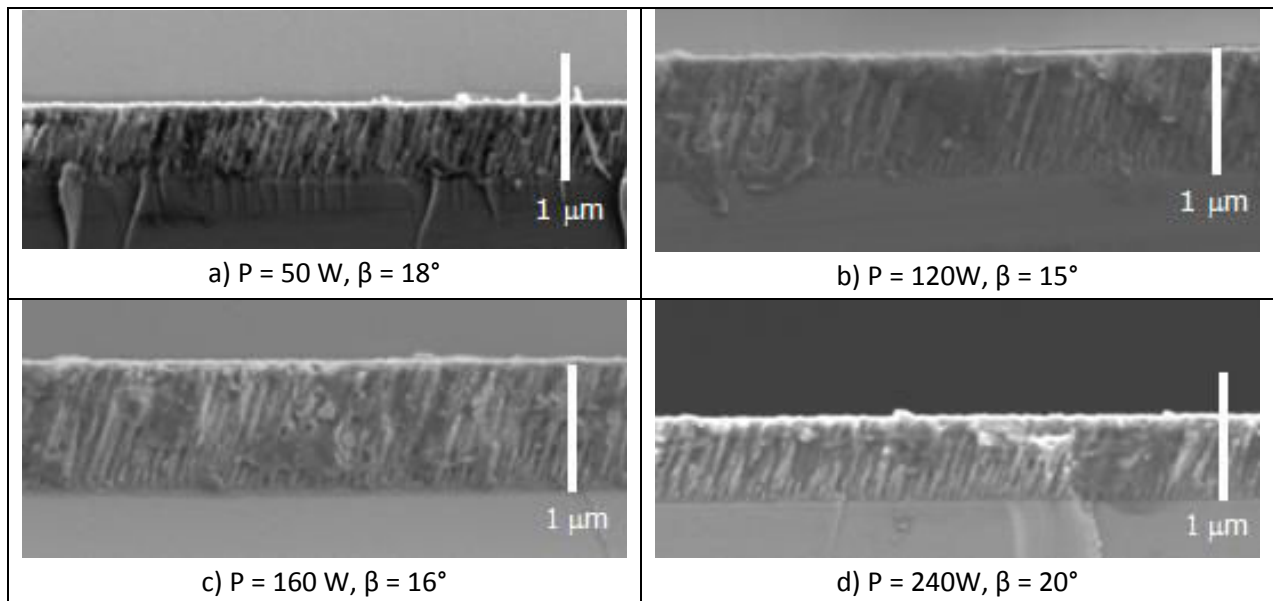


Tableau 3.5 : Images MEB d'échantillons de SiO<sub>x</sub> élaborés suivant la puissance de pulvérisation selon la technique GLAD Moteur avec  $\alpha_M = 50^\circ$ .

L'effet de la puissance de pulvérisation ne joue donc pas un rôle important dans la structure du film. En revanche, une puissance élevée permet une vitesse de dépôt plus rapide, ce qui est recherché pour la production industrielle et semble légèrement réduire l'indice de réfraction.

- **homogénéité en épaisseur de la couche**

Pour élaborer une couche mince homogène en épaisseur par la technique GLAD, il faut changer l'angle d'inclinaison de  $+X^\circ$  à  $-X^\circ$  à la moitié du temps de dépôt (dépôt en zigzag). Les conditions pour cet échantillon sont celles qui ont donné le meilleur résultat concernant l'indice de réfraction de la série effectuée en fonction de la puissance. Ces conditions sont donc  $P = 160$  W,  $Q_{Ar} = 3$  sccm,  $Q_{O_2} = 0,75$  sccm et  $\alpha_M = 50^\circ$  pendant 2 h puis  $\alpha_M = -50^\circ$  pendant 2 h. Après caractérisation de cet échantillon, la vitesse de dépôt et l'indice de réfraction sont similaires pour les deux films de SiO<sub>x</sub> élaborés par la technique GLAD Moteur en zigzag ou non ( $V_d = 205 \pm 15$  nm.h<sup>-1</sup> contre  $220 \pm 15$  nm.h<sup>-1</sup> et  $n_{633} = 1,39$ ). La figure 3.16 représente une observation sur la tranche du film de SiO<sub>x</sub> élaboré par la technique GLAD Moteur en zigzag. Il apparaît sur cette image deux couches poreuses et colonnaires avec un angle de colonnes de  $\beta = 15^\circ$  pour la première couche et de  $\beta = -15^\circ$  pour la deuxième.

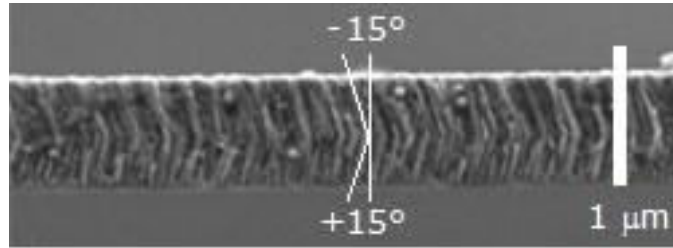


Figure 3.16 : Micrographie MEB vue en coupe du film de SiO<sub>x</sub> déposé sur silicium par la technique GLAD Moteur.

En conclusion, la technique GLAD permet d'élaborer des films d'oxyde de silicium ayant un indice de réfraction plus faible qu'en procédé conventionnel. De plus, en élaborant des films en zigzag avec la technique GLAD Moteur, l'épaisseur du film est homogène sans changer son indice de réfraction.

## 5. Comparaison des différents procédés et simulations

Les différents résultats expérimentaux, exposés dans les paragraphes précédents, obtenus par la méthode conventionnelle ou RGPP, nous ont permis de déterminer les jeux de paramètres optimaux pour élaborer des films minces de SiO<sub>x</sub>. Ces résultats nous ont toutefois permis de mettre en évidence une sur-stœchiométrie en oxygène entre les compositions obtenues et celle du SiO<sub>2</sub>. Nous avons donc voulu, par l'utilisation des méthodes de simulations théoriques, déterminer les caractéristiques des films obtenus. Comme dans le chapitre II, § 5, différentes simulations numériques ont été effectuées avec le code VASP [48] sur la plateforme de calculs du mésocentre de Besançon.

## 5.1. Comparaison des différents procédés de pulvérisation du SiO<sub>x</sub>

La figure 3.17 représente l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde des deux films de SiO<sub>x</sub> ayant l'indice de réfraction le plus faible selon les procédés conventionnel et GLAD. En pulvérisation cathodique réactive selon le procédé conventionnel, l'indice de réfraction du SiO étant le même quelles que soient les conditions de dépôt ( $n_{633} = 1,48$ ), nous garderons donc pour réaliser les multicouches ces conditions :  $P = 50\text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3\text{ sccm}$  et  $Q_{\text{O}_2} = 0,5\text{ sccm}$  et  $P_T = 0,78\text{ Pa}$ . Le procédé RGPP ne permettant pas de diminuer l'indice de réfraction, il ne sera pas utilisé dans les multicouches pour les films de SiO<sub>x</sub>. En revanche, la pulvérisation cathodique par technique GLAD diminue légèrement l'indice de réfraction ( $n_{633} = 1,39$ ). Des multicouches seront réalisées avec des couches de SiO<sub>x</sub> élaborées par la technique "GLAD Moteur" avec ces conditions de dépôt :  $P = 160\text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3\text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{O}_2} = 0,75\text{ sccm}$  et  $P_T = 0,78\text{ Pa}$  et des angles moteurs maintenus successivement à  $\alpha_M = 50^\circ$  pendant la moitié du temps de dépôt et à  $\alpha_M = -50^\circ$  pour l'autre moitié du temps de dépôt.

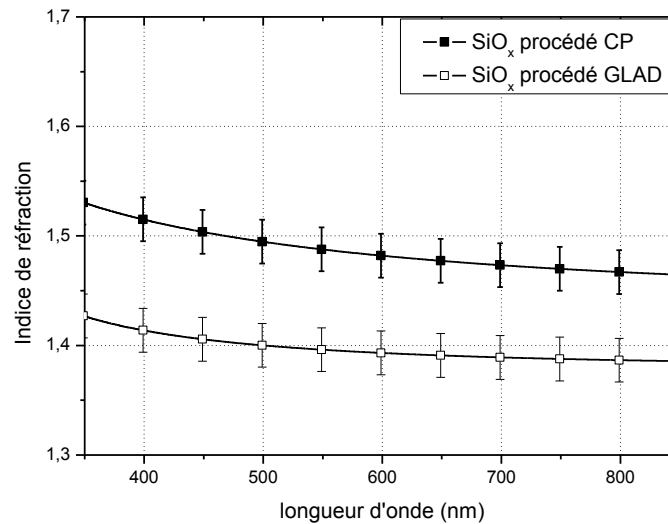


Figure 3.17 : Evolution des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les films de SiO<sub>x</sub> élaborés selon le procédé CP et GLAD.

## 5.2. Simulations des structures SiO<sub>2</sub>

Il existe plusieurs phases cristallographiques d'oxyde de silicium mais seules ont été étudiées les phases  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> et  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> (quartz  $\alpha$  et  $\beta$ ) présentées dans le chapitre III, § 1. Les deux figures 3.18 a) et b) représentent respectivement les deux structures cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  du SiO<sub>2</sub> utilisées dans les simulations numériques. Ces images sont réalisées grâce au logiciel Vesta [82] qui permet la visualisation 3D des modèles de structures au niveau atomique. Dans les figures, les boules bleues

représentent les atomes de silicium et les boules rouges sont les atomes d'oxygène. Les deux représentations des structures cristallines  $\beta$  et  $\alpha$  du SiO<sub>2</sub> sont réalisées sur 27 mailles. Une maille correspond à 3 motifs de SiO<sub>2</sub> soit 3 atomes de silicium et 6 atomes d'oxygène par maille.

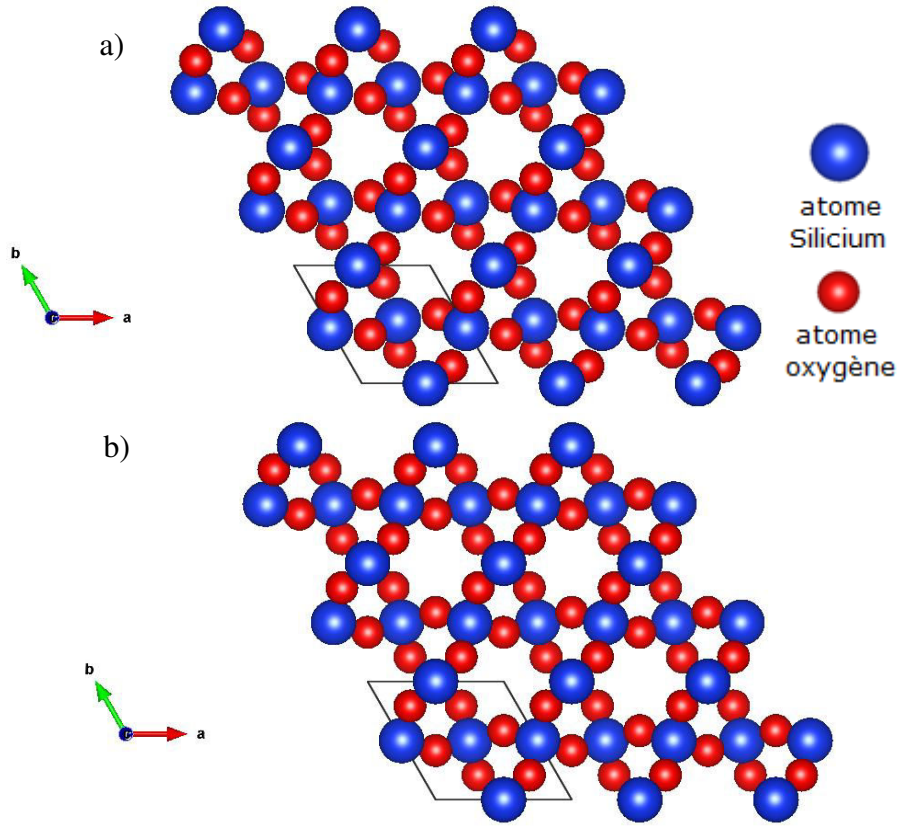
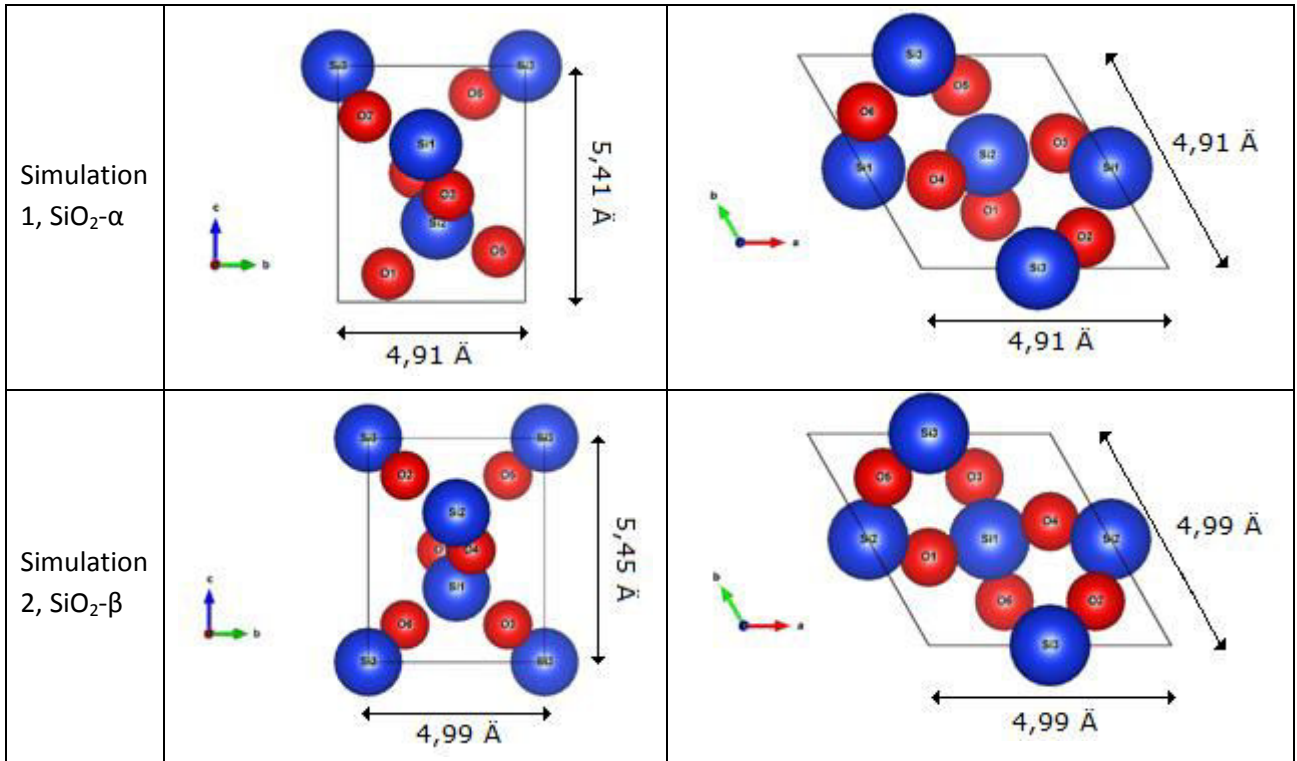


Figure 3.18 : Structure cristalline du SiO<sub>2</sub> a) phase- $\alpha$  et b) phase- $\beta$ .

Les mailles du SiO<sub>2</sub> phase- $\alpha$  et  $\beta$  utilisées pour les simulations théoriques (1 et 2) de l'indice de réfraction sont représentées dans le tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Représentation des structures du SiO<sub>2</sub> phase-α et phase-β.

La figure 3.19 montre l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde du visible pour des films d'oxyde de silicium expérimentaux et simulés. L'échantillon expérimental : SiO<sub>2,4</sub> correspond au film d'oxyde de silicium élaboré selon le procédé conventionnel dans les conditions suivantes : P = 50W, Q<sub>Ar</sub> = 3 sccm et Q<sub>O2</sub> = 0,5 sccm. La silice fondue correspond à un film de SiO<sub>2</sub> amorphe de Maliston [97]. Les simulations 1 et 2 correspondent aux simulations d'un film de SiO<sub>2</sub> phase α et β. Il apparaît que l'indice de réfraction de la simulation 1 (α-SiO<sub>2</sub>) est plus élevé (environ 3 %) que celui de la simulation 2 (β-SiO<sub>2</sub>). L'indice de réfraction de la silice fondue (1,46 à 633 nm) se retrouve compris entre les deux indices de réfraction du SiO<sub>2</sub> phase α et β (1,48 et 1,44 à 633 nm) mais l'allure générale de la courbe sur toutes les longueurs d'onde du visible semble plus proche de celle du SiO<sub>2</sub> phase-α. En revanche, pour l'échantillon expérimental, la valeur de l'indice (1,48 à 633 nm) correspond à celle simulée du SiO<sub>2</sub> phase-α mais l'allure générale de la courbe est plus proche de celle du SiO<sub>2</sub> phase-β.

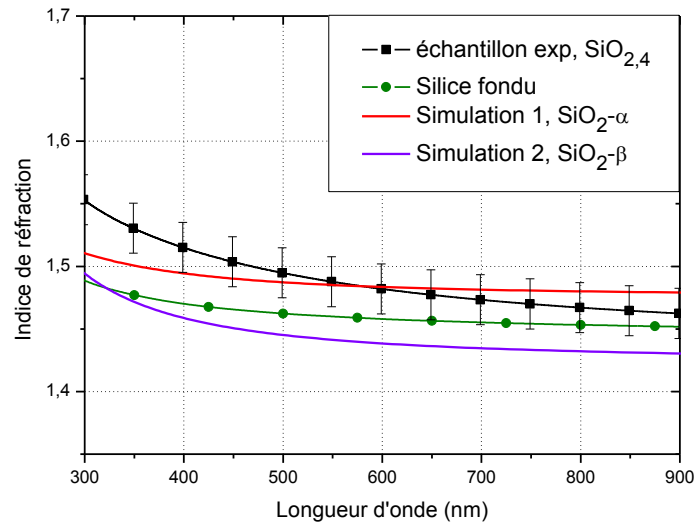


Figure 3.19 : Evolution des indices de réfraction mesurés et simulés en fonction de la longueur d'onde pour les films d'oxyde de silicium.

La composition des échantillons d'oxyde de silicium étant sur-stœchiométrique en oxygène, un test a été effectué en insérant un atome d'oxygènes dans la cavité hexagonal de la structure du SiO<sub>2</sub> phase-α (cf. figure 3.18). Le résultat obtenu a nécessité un grand temps de calcul et n'est pas concluant car l'indice de réfraction simulé est de 1,64 à 633 nm. L'insertion d'atomes d'oxygène dans la structure SiO<sub>2</sub> n'a pas été poursuivie. Au final, les indices de réfraction des échantillons d'oxyde de silicium élaborés en pulvérisation cathodique selon le procédé conventionnel (1,46 à 1,49 à 633 nm), se retrouvent similaires à ceux du SiO<sub>2</sub> phase α et β (1,44 à 1,48 à 633 nm). De plus, les films expérimentaux d'oxyde de silicium sont amorphes. Il est donc possible de conclure que ces films de SiO<sub>x</sub> peuvent être constitués d'un mélange de petit domaine de type SiO<sub>2</sub> phases α et β.

## CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter différentes caractéristiques et propriétés des films minces d'oxyde de silicium élaborés par pulvérisation cathodique réactive selon différents procédés (CP, RGPP et GLAD).

Au départ, l'étude des propriétés des films minces élaborés en pulvérisation cathodique réactive conventionnelle a été réalisée. Pour l'élaboration des films minces de SiO<sub>x</sub>, changer les conditions de dépôt n'a pas permis de changer les caractéristiques de nos films minces. Ils ont tous la même composition chimique (sur-stœchiométriques d'environ 3% at. comparé au SiO<sub>2</sub>) et le même indice de réfraction (1,48 à 633 nm semblable à celui du SiO<sub>2</sub>). De plus, il n'a pas été possible avec cette méthode de pulvérisation conventionnelle de réaliser des couches minces d'oxynitride de silicium malgré l'introduction d'azote à faible débit.

Ensuite, les échantillons de SiO<sub>x</sub> élaborés en pulvérisation cathodique réactive selon le procédé RGPP présentent soit les caractéristiques des films minces de SiO<sub>x</sub> élaborés en CP soit deviennent moins transparents, à cause de la formation probable de multicouches SiO<sub>x</sub>/Si. Ce procédé RGPP ne sera pas utilisé pour élaborer des films de SiO<sub>x</sub> dans les multicouches antireflets. En supposant la formation de multicouches SiO<sub>x</sub>/Si, il semble que ce procédé RGPP soit excellent pour réaliser des films d'oxynitrides de silicium ou encore des multicouches SiO<sub>x</sub>/SiN<sub>y</sub>.

Puis, l'étude des propriétés des films minces de SiO<sub>x</sub> élaborés en pulvérisation cathodique par la technique GLAD a permis de réaliser un comparatif des deux techniques moteur et classique. Comme dans le chapitre II, § 4, l'utilisation de cette technique permet d'élaborer des couches minces colonnaires et poreuses. Les caractéristiques des films de SiO<sub>x</sub> pour un angle de 80° par la technique GLAD classique semble correspondre aux caractéristiques des films de SiO<sub>x</sub> pour un angle de 50° en GLAD Moteur. En revanche, faire varier les conditions de dépôt change très peu les propriétés optiques des films minces de SiO<sub>x</sub> élaborés sauf à forte puissance (composition chimique autour de SiO<sub>2,4</sub> et indice de réfraction variant de 1,44 à 1,38 à 633 nm).

Enfin, les différentes simulations numériques théoriques ont permis de déterminer les possibles structures des films minces de SiO<sub>x</sub> élaborés. Les films minces d'oxydes de silicium élaborés seraient donc un mélange de petit domaine de type SiO<sub>2</sub> phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

Au final, l'objectif fixé pour cette étude étant d'obtenir un indice de réfraction le plus faible possible tout en restant transparent dans le domaine du visible a été atteint. Pour cela, deux procédés de pulvérisation cathodique ont donc été retenus. La première condition correspond à la pulvérisation cathodique réactive en procédé conventionnel avec :  $P = 50 \text{ W}$ ,  $Q_{Ar} = 3 \text{ sccm}$  et  $Q_{O_2} = 0,5 \text{ sccm}$  et  $P_T = 0,78 \text{ Pa}$  permettant d'obtenir un indice de réfraction de 1,48 à 633 nm. La deuxième condition correspond à la pulvérisation cathodique réactive en procédé GLAD Moteur avec :  $P = 160 \text{ W}$ ,  $Q_{Ar} = 3 \text{ sccm}$ ,  $Q_{O_2} = 0,75 \text{ sccm}$  et  $P_T = 0,78 \text{ Pa}$  avec l'angle moteur maintenu successivement à  $\alpha_M = 50^\circ$  pendant la moitié du temps de dépôt et à  $\alpha_M = -50^\circ$  pour l'autre moitié du temps de dépôt. Ces conditions permettront d'élaborer un film ayant un indice de réfraction de 1,39

à 633 nm. L'étude des films minces de SiN<sub>y</sub> et de SiO<sub>x</sub> étant terminée, le prochain chapitre sera consacré à l'étude des propriétés des multicouches de SiN<sub>y</sub>/SiO<sub>x</sub> en fonction des différentes conditions de pulvérisation cathodique.



# **CHAPITRE IV : ETUDE DE MULTICOUCHES ANTIREFLETS DE SiN<sub>y</sub>/SiO<sub>x</sub>**

## **Introduction**

Ce chapitre est destiné à exposer les principaux résultats de l'étude des multicouches antireflets de SiN<sub>y</sub>/SiO<sub>x</sub> élaborées par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Comme dans les chapitres précédents, plusieurs procédés de pulvérisation cathodique réactive seront utilisés pour étudier leurs impacts sur les caractéristiques des multicouches. Le but final sera d'élaborer des multicouches de SiN<sub>y</sub>/SiO<sub>x</sub> antireflets dans le visible, les plus performantes sur différents substrats.

La première partie a pour objectif de rappeler certains travaux marquants des multicouches antireflets. Le principe de fonctionnement d'une multicouche antireflet sera exposé pour permettre une meilleure configuration de celle-ci et pour mieux appréhender les différentes caractéristiques et propriétés de ces systèmes.

Dans la deuxième partie, nous présenterons le principe de fonctionnement du logiciel de simulation Essential Macleod et les simulations des couches minces de SiN<sub>y</sub> et SiO<sub>x</sub> précédemment élaborées en pulvérisation cathodique réactive. Ces simulations permettent d'une part de vérifier les aptitudes du logiciel de simulation et d'autre part, de confirmer les caractéristiques optiques de films de SiN<sub>y</sub> et SiO<sub>x</sub>.

Dans la troisième partie, l'étude de multicouches antireflets décrira leurs élaborations suivant les différents procédés de pulvérisation cathodique réactive retenus et leurs caractérisations optiques. Celle-ci permettra d'examiner l'effet des différents procédés et l'influence du nombre de couches empilées, sur les performances antireflets des multicouches.

La dernière partie fera l'objet d'une étude du comportement des multicouches antireflets réalisées sur différents substrats afin de déterminer les procédés de pulvérisation et les empilements les plus adaptés aux fonctions antireflets dans le domaine du visible.

# 1. Etude bibliographique des multicouches antireflets

## 1.1. Multicouches

Les systèmes multicouches peuvent présenter des propriétés optiques très différentes selon la nature et les propriétés des matériaux empilés et également selon le type d'empilement [98]. Ces empilements multicouches permettent de réaliser des fonctions optiques très variées : revêtement antireflet [99–103], miroir [104–107], filtre [108–110], polariseur [111–113]... L'étude des systèmes multicouches est réalisée avec le logiciel essentiel Macleod (cf. chapitre I, § 4.2) qui permet de calculer les propriétés optiques d'un empilement mais aussi de concevoir un empilement ayant des propriétés optiques déterminées. Dans le cadre de cette étude, l'objectif est de concevoir un revêtement antireflet capable de diminuer la réflexion dans les longueurs d'ondes du visible (400-750 nm) pour des applications telles que lunettes, pour des objectifs d'appareil photographie, montres ...

## 1.2. Propriétés optiques d'un substrat transparent

Un rayonnement lumineux est réfléchi, transmis et absorbé lorsqu'il se propage dans un nouveau milieu (cf. figure 4.1). Les directions des composantes réfléchies et transmises sont prévues par les lois de Snell-Descartes. Pour pouvoir déterminer l'intensité de chaque composante, il est nécessaire de connaître les indices optiques des milieux dans lesquels le rayonnement se propage.

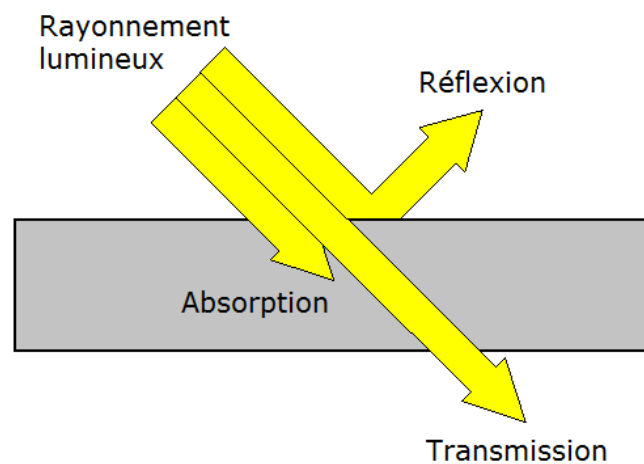


Figure 4.1 : Schéma de principe d'un rayonnement lumineux traversant un nouveau milieu.

Les intensités des composantes réfléchies et transmises du rayonnement à l'interface de deux milieux d'indice de réfraction différents sont déterminées grâce aux coefficients de Fresnel (cf. figure 4.2). Dans un cas simplifié, en incidence normale, pour une interface entre deux milieux

diélectriques, homogènes, isotropes, non absorbants, d'indices de réfraction différents  $n_1$  et  $n_2$ , les coefficients de réflexion (R) et de transmission (T) en énergie sont égaux à :

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad T = \frac{4 \times n_1 \times n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad \text{avec } T + R = 1 \quad (\text{IV-1})$$

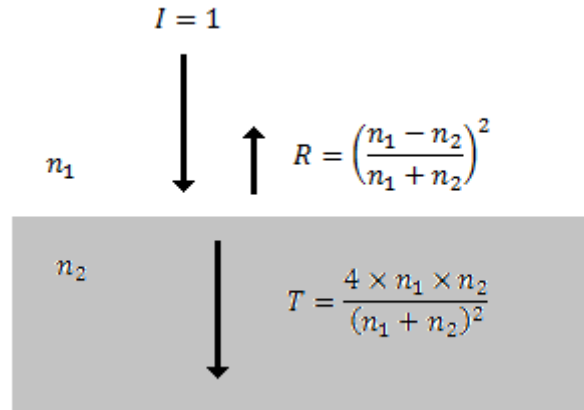


Figure 4.2 : Schéma représentant les coefficients de Fresnel en incidence normale.

Pour un rayonnement monochromatique se propageant dans l'air en direction d'un substrat transparent ayant un indice de réfraction  $n = 1,5$ , la réflexion totale ( $R_T$ ) du substrat est égale à la réflexion de la face avant  $R_{av} = 4 \%$  plus la réflexion de la face arrière  $R_{ar} = 3,8 \%$  (les réflexions multiples étant négligeables inférieures à  $0,006 \%$ ). La réflexion totale d'un substrat d'indice  $n = 1,5$  est donc égale à  $7,8\%$  de l'intensité du rayonnement initial. Remarque : pour les substrats transparents à haut indice de réfraction (supérieur à  $1,8$ ), la réflexion de ces substrats peut atteindre plus de  $15 \%$ .

### 1.3. Revêtement antireflet

Par définition, un revêtement antireflet est un traitement de surface permettant de diminuer la part de lumière réfléchi. La plupart de ces traitements consistent à déposer une ou plusieurs couches minces transparentes sur la surface de l'objet pour diminuer le coefficient de réflexion sur un spectre de longueur d'onde donnée. En 1935, le premier revêtement antireflet en couche mince est réalisé par Alexander Smakula travaillant chez Carl Zeiss Jena [114]. Il est constitué d'une couche mince et est basé sur la nature ondulatoire de la lumière. Le principe de ce revêtement antireflet, représenté dans la figure 4.3, est de créer des interférences destructives entre les ondes réfléchies aux deux interfaces (air-couche puis couche-substrat). Pour annuler la réflexion, il faut que l'onde réfléchi à l'interface air-couche soit en opposition de phase et de même amplitude que celle à l'interface couche-substrat. Pour avoir une opposition de phase entre les ondes réfléchies sur les deux interfaces, il faut que la différence de chemin optique entre les deux ondes soit égale à une demi-longueur d'onde. Il faut donc que l'épaisseur du revêtement corresponde à  $\frac{\lambda}{4}$ , puisque la couche est traversée deux fois par la seconde onde réfléchi. Pour avoir une amplitude identique,

dans le cas d'une incidence normale, la réflexion sur un dioptré dépendant directement de la différence des indices de réfraction des deux milieux, il faut que :

$$R_1 = R_2 \text{ soit } \left( \frac{n_a - n_1}{n_a + n_1} \right)^2 = \left( \frac{n_1 - n_s}{n_1 + n_s} \right)^2.$$

où  $n_a$  correspond à l'indice de réfraction de l'air,

$n_1$  correspond à l'indice de réfraction de la couche,

$n_s$  correspond à l'indice de réfraction du substrat.

L'indice de réfraction de la couche antireflets doit donc être de  $n_1 = \sqrt{n_s}$ .

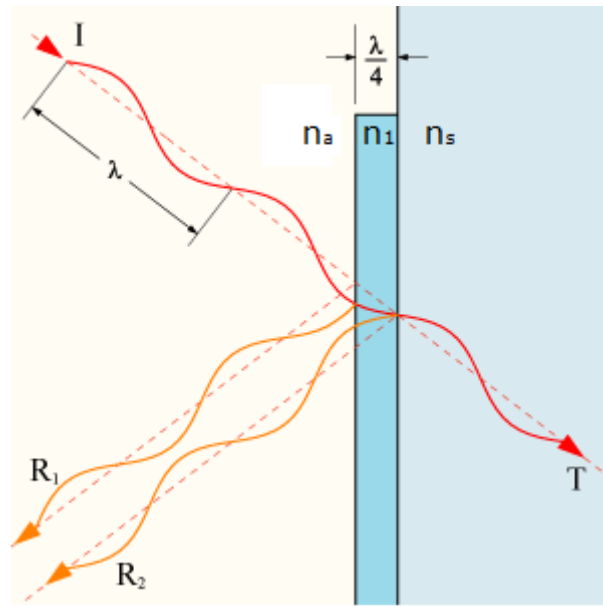


Figure 4.3 : Schéma de principe d'un traitement antireflet monocouche.

L'inconvénient de ce traitement antireflet monocouche est qu'une atténuation maximale de la réflexion n'est obtenue que pour seulement une longueur d'onde. Pour atténuer la réflexion sur une plage de longueur d'onde, il faut concevoir des traitements multicouches.

## 1.4. Empilements multicouches antireflets

Deux types d'empilements multicouches peuvent être envisagés pour réaliser un revêtement antireflet sur un substrat (cf. figure 4.1).

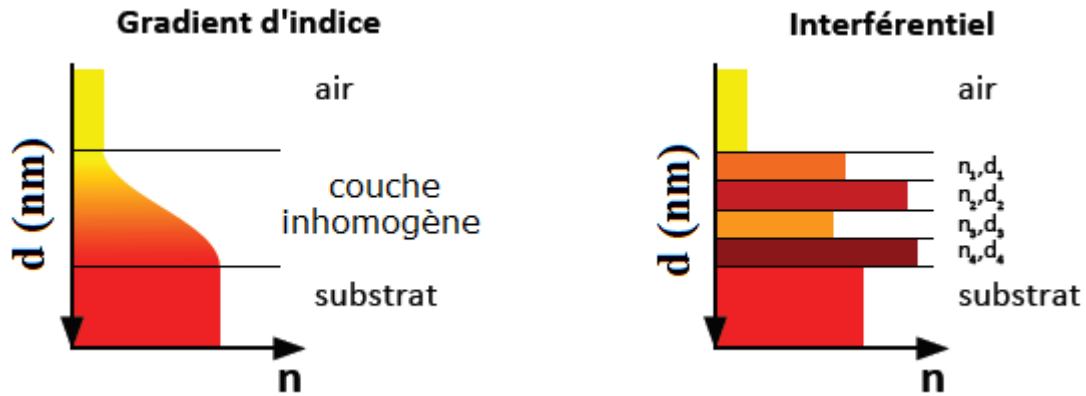


Figure 4.4 : Représentation schématique des deux types d'empilements (gradient d'indice et interférentiel) pour obtenir un traitement antireflet [115].

Le premier empilement, dit à gradient d'indice [103,116], est une couche dont l'indice de réfraction croît de l'extérieur vers le substrat. Le principe de ce type d'empilement est d'avoir un indice de réfraction qui varie progressivement entre celui de l'air ( $n_a = 1$ ) et celui du substrat ( $n_s$ ). Un faisceau traversant cet empilement est alors intégralement transmis car il ne rencontre pas d'interfaces (cf. figure 4.5). En pratique, le gradient d'indice peut être rendu discret et l'empilement antireflet est obtenu en réalisant un empilement de couches homogènes d'indice de réfraction de plus en plus bas de  $n_1$  à  $n_2$  (avec  $n_1 \sim n_a$  et  $n_2 \sim n_s$ ). Cette méthode d'empilement à gradient d'indice ne sera pas réalisée car il faut pouvoir déposer un matériau avec un indice de réfraction très proche de celui de l'air ( $n_a = 1$ ). En revanche, les travaux de Xi et al. [96,103] grâce à l'élaboration d'un film de  $\text{SiO}_x$  ayant un indice de réfraction de  $n_{633} = 1,05$ , ont réussi à élaborer un empilement antireflet à gradient d'indice sur  $\text{AlN}$  permettant de diminuer la réflexion à moins de 0,5 % entre 574 et 1010 nm.

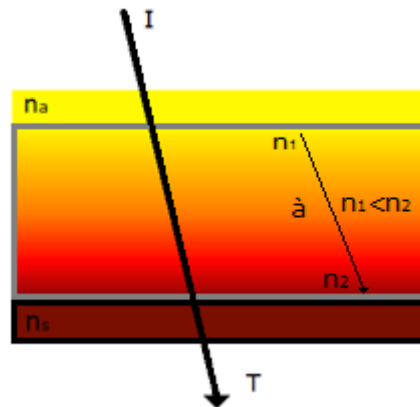


Figure 4.5 : Représentation schématique d'un faisceau traversant un empilement à gradient d'indice.

La seconde méthode, dite interférentielle, utilise un empilement de couches d'indices de réfraction différents et exploite les interférences destructives entre les faisceaux réfléchis sur les multiples dioptries [101,117–119]. Le principe de ce type d'empilements est d'exploiter les interférences destructives entre les faisceaux réfléchis sur les interfaces des couches à bas et à haut indice de réfraction (cf. figure 4.6). C'est ce type d'empilement qui sera mis en œuvre pour réaliser des multicouches antireflets grâce aux propriétés des couches minces de  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiN}_y$  déterminées

dans les chapitres précédents. L'optimisation de ces empilements antireflets sera réalisée à l'aide du logiciel de simulation Macleod [58].

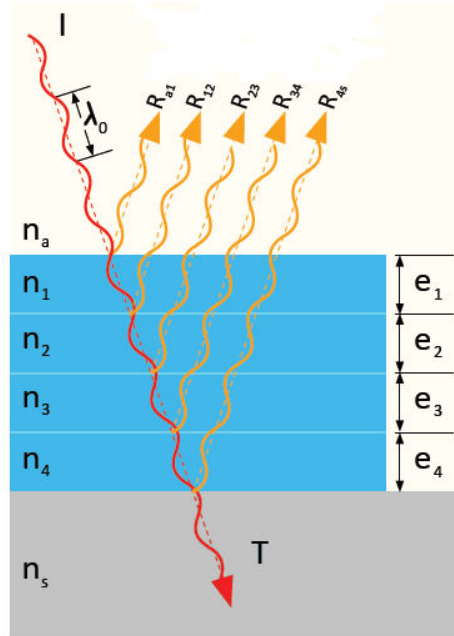


Figure 4.6 : Représentation schématisée des réflexions successives aux différentes interfaces d'un empilement antireflet [115].

## 2. Comparaison des monocouches $\text{SiN}_y$ et $\text{SiO}_x$ simulées et expérimentales

Avant toute simulation de multicouches antireflets, le logiciel de simulation Macleod est testé pour se familiariser avec ses différents menus et d'autre part vérifier ses aptitudes à décrire des empilements antireflets. Dans un premier temps, nous présenterons le fonctionnement du logiciel Macleod. Puis, pour vérifier son bon fonctionnement et son utilité, la comparaison des monocouches de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  simulées et expérimentales est réalisée. Les films de  $\text{SiN}_y$  correspondent aux couches choisies dans le chapitre II, § 2 et 3. Ils sont élaborés en pulvérisation cathodique réactive en mode conventionnel et RGPP. Les films de  $\text{SiO}_x$  correspondent aux couches choisies dans le chapitre III, § 2 et 4 élaborées en pulvérisation cathodique réactive en mode conventionnel et GLAD Moteur. Ces différentes couches testées seront celles utilisées pour élaborer les multicouches antireflets.

### 2.1. Logiciel Essential Macleod

Le logiciel Essential Macleod [57,58] est un logiciel complet pour la conception, l'analyse et la construction de revêtements aux propriétés optiques sélectives (cf. chap. I, § 4.2). Dans un premier temps, pour exploiter au mieux ce logiciel de simulation, il est impératif de lui intégrer les

propriétés optiques des films minces élaborés en pulvérisation cathodique réactive ainsi que celles des substrats utilisés. Ceci permettra d'une part, de vérifier les propriétés optiques déterminées précédemment en comparant les spectres de transmission et de réflexion simulés et expérimentaux et d'autre part, d'avoir un meilleur contrôle sur la conception et les propriétés optiques des revêtements conçus et envisagés avec le logiciel.

## 2.2. Etude des substrats

Les différents spectres de transmission et de réflexion expérimentaux (substrat, film/substrat et empilement/substrat) sont réalisés grâce aux modules de transmission et de réflexion (URA) à  $8^\circ$  du spectrophotomètre UV-visible-PIR lambda 950 (cf. chap. I, § 3.3). Les propriétés optiques des substrats et des films minces sont déterminées grâce au spectre de transmission et d'après la méthode de calcul de Swanepoel [40,41] (cf. chap. I, II et III). L'indice de réfraction ( $n$ ) et le coefficient d'extinction ( $k$ ) (calcul cf. chap. I, § 3.3.2) suivant la longueur d'onde (entre 200 et 1200 nm) des films et des substrats sont enregistrés dans le logiciel Macleod pour créer de nouveaux matériaux. Ces matériaux serviront comme base de données pour simuler les spectres de transmission et de réflexion puis pour concevoir et simuler les caractéristiques des empilements multicouches aux propriétés antireflets.

Les premières simulations réalisées sont celles des substrats utilisés lors de l'élaboration des films minces de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$ . Les figures 4.7 et 4.8 représentent les comparaisons entre les spectres de transmission et de réflexion simulés et expérimentaux des substrats de quartz et de saphir. Pour ces deux substrats, les spectres de transmission simulés et expérimentaux concordent. En revanche, les spectres de réflexion simulés présentent une réflexion légèrement supérieure (moins de 1 %) à celle des spectres expérimentaux. Cette légère sous-évaluation expérimentale peut être due à une très légère absorption du substrat ou à la rugosité de surface du substrat. En effet, en simulation, l'absorption des substrats est égale à 0,  $T + R = 1$  alors que pour les mesures expérimentales,  $T + R$  est légèrement inférieure à 1 (exemple :  $T + R = 0,996$  à  $\lambda = 633$  nm pour le substrat de quartz). Le quartz possède une transmission de 93 % et une réflexion de 7 % dans les longueurs d'onde du visible. Son indice de réfraction est de 1,46 à  $\lambda = 633$  nm. Le saphir possède une transmission de 86 % et une réflexion de 14 % dans les longueurs d'onde du visible. Son indice de réfraction est de 1,77 à  $\lambda = 633$  nm.

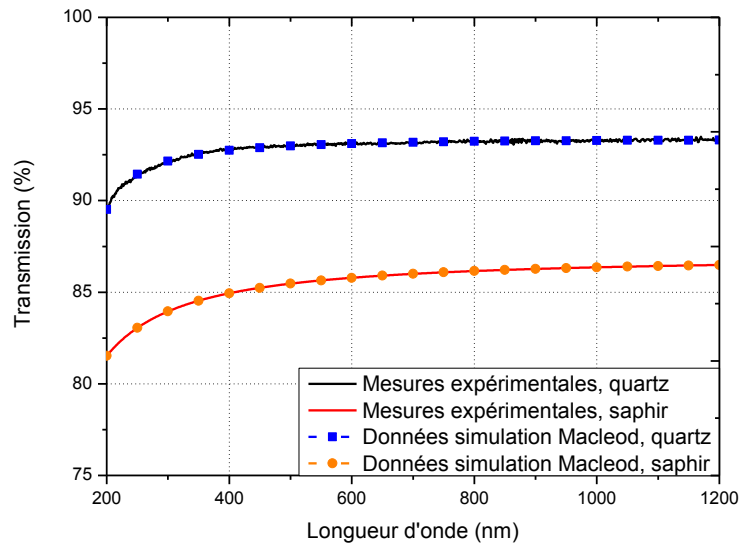


Figure 4.7 : Spectres de transmission simulés avec le logiciel Macleod et expérimentaux des substrats de quartz et de saphir en fonction de la longueur d'onde.

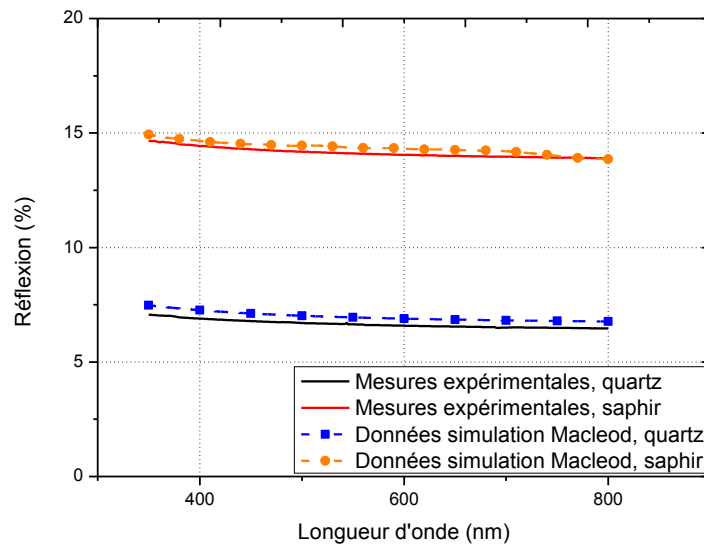


Figure 4.8 : Spectres de réflexion simulés avec le logiciel Macleod et expérimentaux des substrats de quartz et de saphir en fonction de la longueur d'onde.



## 2.3. Etude des monocouches de $\text{SiN}_y$ sur quartz

Après vérification de la correspondance entre la simulation et les données expérimentales de la transmission et de la réflexion des substrats, les prochains essais de concordance simulation/expérience seront réalisés sur les couches minces de  $\text{SiN}_y$ . Le chapitre II a permis de mettre en évidence les conditions de dépôt les plus performantes pour avoir un indice de réfraction du  $\text{SiN}_y$  le plus élevé. Deux conditions de dépôt sont conservées pour réaliser la couche à haut indice de réfraction dans les systèmes multicouches antireflets. La première est une couche mince de  $\text{SiN}_y$  élaborée en pulvérisation cathodique réactive en procédé conventionnel, la seconde est élaborée en procédé RGPP.

### - Procédé conventionnel

Les conditions de dépôt de la couche mince de  $\text{SiN}_y$  élaborée en pulvérisation cathodique réactive selon le procédé conventionnel (CP) sont :  $P = 50 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$  et  $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$ . Le dépôt est élaboré sur un substrat de quartz avec une épaisseur de 300 nm. L'indice de réfraction déterminé dans ces conditions de dépôt est de 2,07 à 633 nm et le coefficient d'extinction ( $k$ ) est très faible ( $5,7 \times 10^{-3}$ ). Les simulations des spectres de transmission et de réflexion utilisant le matériau SiN-CP réalisées dans les conditions précédemment citées, sont présentées dans la figure 4.9. Tant au niveau de la transmission que de la réflexion, les spectres simulés reproduisent fidèlement les spectres expérimentaux. Les positions des franges d'interférences et l'amplitude de celles-ci concordent entre l'expérience et la simulation.

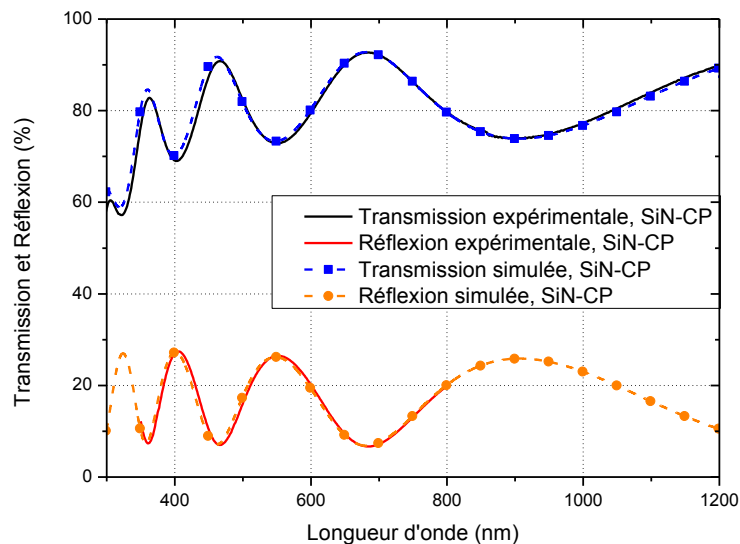


Figure 4.9 : Spectres de transmission et de réflexion simulés et expérimentaux d'une couche mince de  $\text{SiN}_y$  élaborée selon le procédé conventionnel sur quartz en fonction de la longueur d'onde.

Ces résultats permettent donc de vérifier que les propriétés optiques déterminées et enregistrées dans le logiciel de simulation pour cette couche mince sont en accord tant vis-à-vis de

l'indice de réfraction  $n$  que du coefficient d'extinction  $k$ . De plus, ces simulations permettent d'être plus précis sur l'épaisseur réelle de la couche mince déposée, comparé aux mesures effectuées au profilomètre et donc de calculer plus précisément la vitesse de dépôt des différents films. En effet, lors de la simulation, il est apparu que la position des franges d'interférences est très sensible à l'épaisseur du film. Augmenter ou diminuer de quelques nanomètres décale fortement la position des franges. Il est donc possible grâce au logiciel de simulation de déterminer l'épaisseur du film mince déposé avec une erreur inférieure à 1 nm. Cette méthode a donc été utilisée pour déterminer précisément les vitesses de dépôt des différents films  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  utilisés dans les empilements multicouches.

#### - Procédé RGPP

L'autre couche mince de  $\text{SiN}_y$  est élaborée en pulvérisation cathodique réactive en procédé RGPP avec les conditions de dépôt :  $P = 50 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$  et  $Q_{\text{N}_2}$  pulsé avec un signal exponentiel :  $T = 45 \text{ s}$ ,  $t_{\text{ON}} = 10 \text{ s}$ ,  $\tau_{\text{mou}} = 10 \text{ s}$ ,  $Q_{\text{N}_2, \text{max}} = 1 \text{ sccm}$  et  $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,3 \text{ sccm}$ . Le dépôt appelé SiN-RGPP est élaboré sur un substrat de quartz avec une épaisseur de 325 nm. Dans ces conditions, l'indice de réfraction est de 2,21 et le coefficient d'extinction est de  $5,7 \times 10^{-2}$ , tous deux à  $\lambda = 633 \text{ nm}$ . La figure 4.10 représente les spectres de transmission et de réflexion simulés et expérimentaux du film mince SiN-RGPP. Il apparaît que les spectres simulés reproduisent fidèlement les spectres expérimentaux entre 400 et 1200 nm. Seule l'amplitude du spectre de transmission simulé entre 300 et 400 nm est un peu surévaluée par rapport à celui expérimental, sans qu'il y ait d'incidence sur le spectre de réflexion. Cette différence est due au coefficient d'extinction  $k$  légèrement sous-estimé pour ces longueurs d'onde.

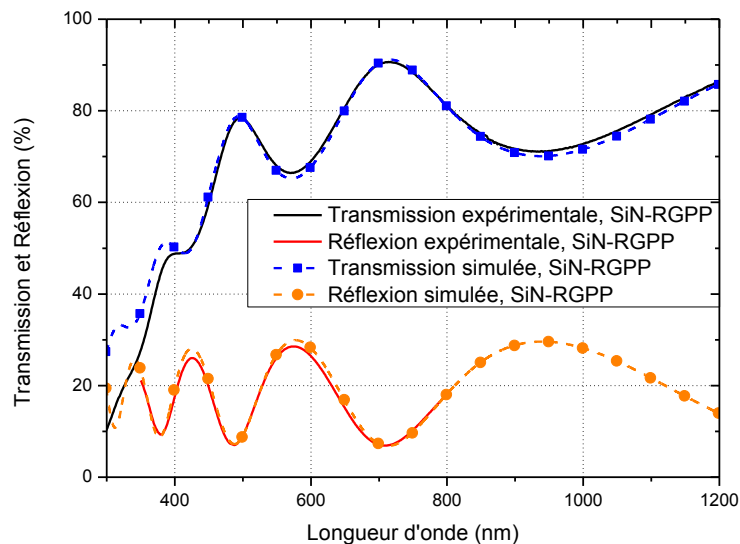


Figure 4.10 : Spectres de transmission et de réflexion simulés et expérimentaux d'une couche mince de  $\text{SiN}_y$  élaborée selon le procédé RGPP sur quartz en fonction de la longueur d'onde.

Pour une utilisation antireflet recherchée, ici dans le domaine du visible, les spectres sont en bon accord dans le domaine 400-1200 nm. L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction semblent donc concorder.

## 2.4. Etude des monocouches de $\text{SiO}_x$ sur saphir et quartz

Après vérification du parfait fonctionnement du logiciel de simulation pour les couches minces de  $\text{SiN}_y$ , des simulations sont réalisées sur celles de  $\text{SiO}_x$ . Le chapitre III a permis de mettre en évidence les meilleures conditions de dépôt pour avoir un indice de réfraction du  $\text{SiO}_x$  le plus bas. Deux conditions de dépôt sont conservées pour réaliser la couche à bas indice de réfraction dans les systèmes multicouches antireflets. La première couche mince de  $\text{SiO}_x$  est élaborée en pulvérisation cathodique réactive en procédé conventionnel. La seconde est élaborée en pulvérisation cathodique réactive selon le procédé GLAD Moteur.

### - Procédé conventionnel

Les conditions de dépôt de la couche mince de  $\text{SiO}_x$  élaborée en pulvérisation cathodique réactive en procédé conventionnel sont :  $P = 50 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$  et  $Q_{\text{O}_2} = 0,5 \text{ sccm}$ . L'indice de réfraction déterminé dans ces conditions de dépôt est de 1,48 à  $\lambda = 633 \text{ nm}$  et le coefficient d'extinction est nul. Le dépôt est élaboré sur un substrat de saphir avec une épaisseur de 835 nm. Les simulations des spectres de transmission et de réflexion utilisant le matériau  $\text{SiO-CP}$  réalisées dans les conditions précédemment citées, sont présentées dans la figure 4.11. Les spectres simulés qu'ils soient de transmission ou de réflexion sont semblables aux spectres expérimentaux entre 400 et 1200 nm, tant au niveau des positions des franges d'interférences que sur l'amplitude de celles-ci. En revanche, entre 300 et 400 nm, les positions des franges d'interférences en transmission et en réflexion sont légèrement décalées sur ces longueurs d'onde. Ce décalage peut être dû soit à un indice de réfraction légèrement sous-estimé soit à une légère absorption du film + substrat dans ces longueurs d'onde.

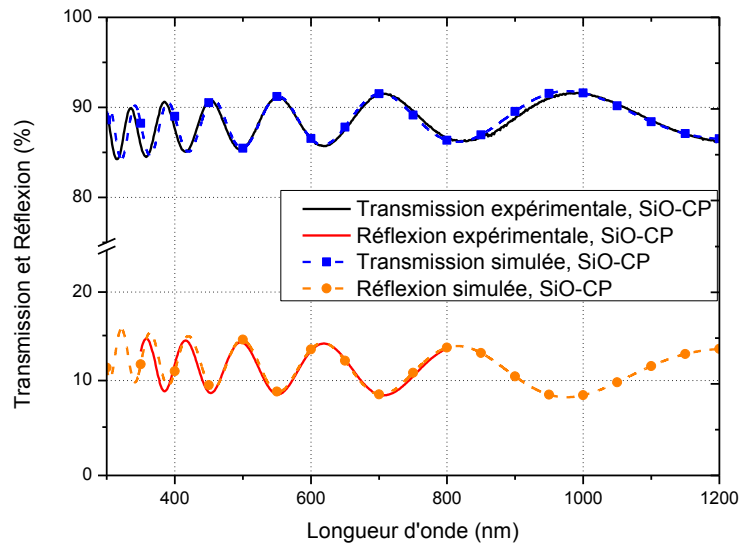


Figure 4.11 : Spectres de transmission et de réflexion simulés et expérimentaux d'une couche mince de  $\text{SiO}_x$  élaborée selon le procédé conventionnel sur saphir en fonction de la longueur d'onde.

Ces résultats permettent donc de vérifier que les propriétés optiques déterminées et enregistrées dans le logiciel de simulation pour la couche  $\text{SiO-CP}$  sont en accord tant vis-à-vis de l'indice  $n$  que du coefficient  $k$  dans le domaine 400-1200 nm

#### - Procédé GLAD

Les conditions de dépôt de la couche mince de  $\text{SiO}_x$  élaborée en pulvérisation cathodique réactive en procédé GLAD Moteur sont :  $P = 160 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{O}_2} = 0,75 \text{ sccm}$ . Les angles d'inclinaison du substrat par rapport au flux déposé sont maintenus successivement de  $\alpha_M = 50^\circ$  pendant la moitié du temps de dépôt et à  $\alpha_M = -50^\circ$  l'autre moitié. L'indice de réfraction déterminé pour ces conditions de dépôt est de 1,39 à  $\lambda = 633 \text{ nm}$  et le coefficient d'extinction est nul. Le dépôt est élaboré sur un substrat de quartz avec une épaisseur de 400 nm. La figure 4.12 représente les spectres simulés et expérimentaux du film mince  $\text{SiO-GLAD}$  élaboré dans les conditions citées ci-dessus. Les spectres issus de simulations sont très proche des spectres expérimentaux. Les propriétés optiques déterminées et enregistrées dans le logiciel de simulation pour cette couche mince sont donc en accord tant vis-à-vis de l'indice de réfraction  $n$  que du coefficient d'extinction  $k$ .

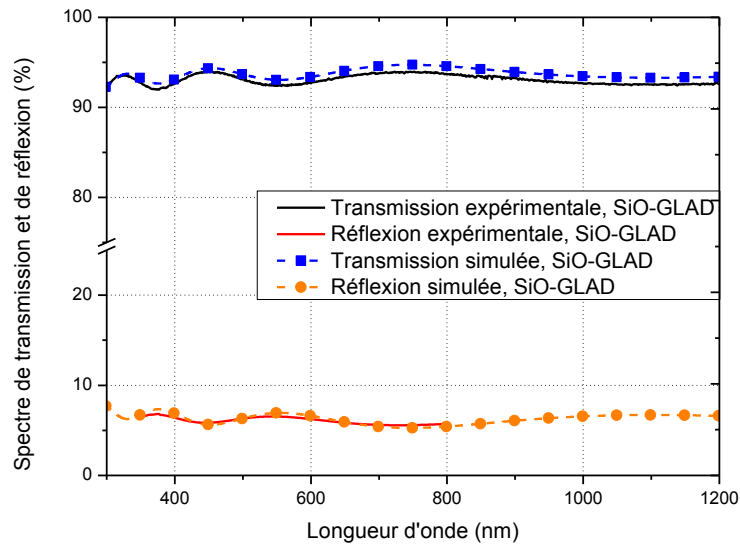


Figure 4.12 : Spectres de transmission et de réflexion simulés et expérimentaux d'une couche mince de  $\text{SiO}_x$  élaborée selon le procédé GLAD Moteur sur quartz en fonction de la longueur d'onde.

Ces différentes simulations ont permis de vérifier le fonctionnement du logiciel Macleod mais aussi la conformité des propriétés optiques des quatre matériaux étudiés. En effet, le logiciel Macleod a permis de simuler et reproduire efficacement les spectres expérimentaux dans les longueurs d'onde 400-1200 nm. De plus, il a permis de déterminer l'épaisseur réelle d'un film déposé avec une grande précision. Il sera donc essentiel dans l'étude et la conception de multicouches à propriétés antireflets en utilisant les propriétés optiques de ces quatre matériaux,  $\text{SiO}_x$  (CP et GLAD) et  $\text{SiN}_y$  (CP et RGPP).

### 3. Etude de multicouches antireflets suivant différents procédés de pulvérisation

Dans cette partie, l'étude portera sur la conception d'empilements multicouches antireflets dans le domaine des longueurs d'onde du visible (400-750 nm) sur un substrat de quartz. Ces différentes multicouches antireflets seront élaborées suivant les différents procédés de pulvérisation (CP, RGPP et GLAD). La conception de ces empilements se fera grâce au logiciel de simulation Macleod. Celle-ci est assez simple car les propriétés optiques réelles de nos matériaux élaborés en pulvérisation cathodique réactive sont enregistrées dans le logiciel de simulation. Il suffit de configurer les paramètres principaux qui sont :

- les propriétés optiques souhaitées pour l'empilement désiré (pourcentage de transmission ou de réflexion aux longueurs d'onde visées)
- le nombre de matériaux souhaité pour réaliser cet empilement
- la nature des matériaux utilisés et leurs propriétés optiques (indice  $n$  et  $k$ )

Ensuite, le logiciel étudie toutes les possibilités d'empilements et plus particulièrement l'ordre d'empilement des matériaux, le nombre d'alternances de chaque matériau et l'épaisseur de chaque couche individuelle. Le logiciel de simulation permettra donc de déterminer les meilleures configurations d'empilements se rapprochant le plus possible des propriétés optiques antireflets souhaitées. L'objectif dans cette partie est d'élaborer un empilement multicouche antireflet le plus performant possible dans le domaine du visible sur un substrat de quartz transparent. L'empilement antireflet devra donc minimiser la réflexion entre 400 à 750 nm tout en gardant le substrat transparent. Il est aussi recherché dans le milieu industriel l'élaboration d'un traitement antireflet incolore. Pour plus de clarté, une nomenclature a été adoptée comme suit :

### ARXC-CP

où AR : signifie empilement antireflet,

XC : X correspond au nombre de couches de l'empliment,

CP : correspond au procédé de pulvérisation utilisé.

Quatre exemples possibles :

- AR4C-CP : antireflets 4 couches avec  $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiN}_y$  élaborés en pulvérisation selon le procédé conventionnel.
- AR4C-RGPP : antireflets 4 couches avec  $\text{SiO}_x$  élaboré en pulvérisation selon le procédé conventionnel et  $\text{SiN}_y$  élaboré en pulvérisation selon le procédé RGPP.
- AR4C-GLAD : antireflets 4 couches avec  $\text{SiO}_x$  élaboré en pulvérisation selon le procédé GLAD Moteur et  $\text{SiN}_y$  élaboré en pulvérisation selon le procédé conventionnel.
- AR4C-GLAD&RGPP : antireflets 4 couches avec  $\text{SiO}_x$  élaboré en pulvérisation selon le procédé GLAD Moteur et  $\text{SiN}_y$  élaboré en pulvérisation selon le procédé RGPP.

Pour la conception de toutes les multicouches, le protocole expérimental a été le suivant :

- Décapage de la cible (puissance de 50 W) et du substrat (tension de - 200 V) sous un plasma d'argon avec un débit de 3 sccm pendant 10 min. Après 5 minutes de pulvérisation dans les conditions de dépôt souhaitées, le cache est retiré.
- Puis, pour chaque couche, à la fin du dépôt, le cache est remis, l'introduction du gaz réactif est arrêté, la puissance remise à 50 W sous un plasma d'argon avec un débit de 3 sccm pendant 10 min pour décaper la cible et après 5 minutes de pulvérisation dans les conditions de dépôt souhaitées, le cache est retiré.

De plus, pour avoir un ordre de grandeur de la réflexion des multicouches et pouvoir comparer les performances de l'antireflet réalisé, une réflexion moyenne ( $R_m$ ) est calculée correspondant à la moyenne des valeurs de réflexion tous les 1 nm entre 400 et 750 nm donc à l'équation suivante :

$$R_m = \frac{R_{400\text{nm}} + \dots + R_{750\text{nm}}}{351} \quad (\text{IV-2})$$

### 3.1. Etude par procédé CP

Les premiers tests d'empilements antireflets sont réalisés à partir des couches minces de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  élaborées en pulvérisation cathodique réactive selon le procédé conventionnel (SiN-CP et SiO-CP). Ce paragraphe est consacré à l'influence du nombre de couches  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  présentes dans l'empilement multicouche sur les propriétés optiques globales du système sur un substrat de quartz. Plus particulièrement, les spectres de réflexion simulés pour les différents empilements multicouches sont comparés aux spectres de réflexion mesurés expérimentalement pour les mêmes empilements réalisés par pulvérisation cathodique selon le procédé conventionnel.

#### 3.1.1. Simulations multicouches antireflets

Dans un premier temps, des simulations avec le logiciel Macleod ont été effectuées pour concevoir un empilement multicouche antireflet le plus performant possible dans le domaine du visible. Le protocole de simulation utilisé a donc nécessité les exigences suivantes :

- utilisation des matériaux SiO-CP et SiN-CP sur un substrat de quartz,
- un spectre de réflexion égal à zéro entre 390 à 760 nm,
- un nombre de couches maximal égal à 10.

La figure 4.13 présente schématiquement différents empilements antireflets à 2, 4, 5 et 10 couches, optimisés par le logiciel Macleod. Pour ces empilements, l'épaisseur des couches varie de 7 à 138 nm et l'empilement se termine toujours par une couche de SiO-CP de 88 nm d'épaisseur.

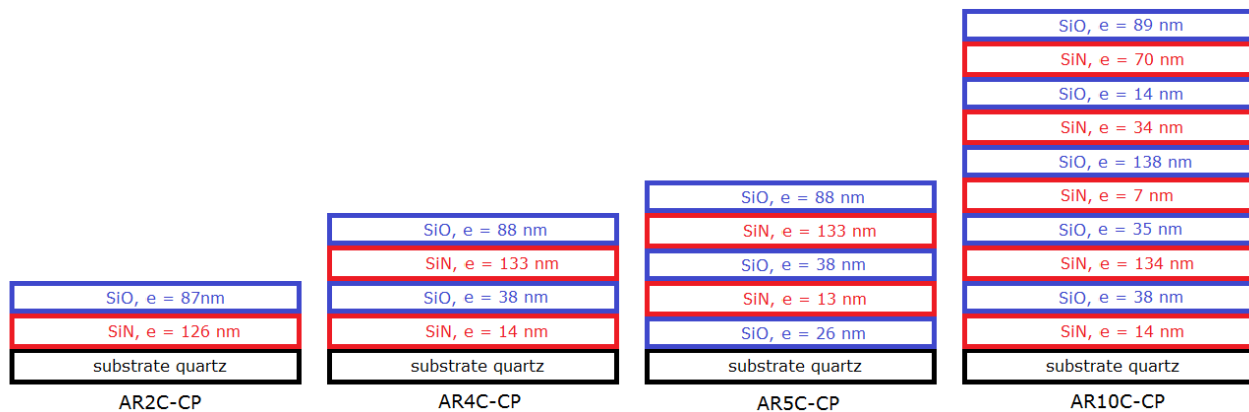


Figure 4.13 : Schémas des empilements multicouches antireflets conçus et simulés par le logiciel Macleod avec les propriétés optiques des matériaux SiO-CP et SiN-CP sur quartz.

Les différents spectres de réflexion simulés de ces empilements antireflets élaborés en procédé conventionnel sont représentés dans la figure 4.14. Le spectre de réflexion du substrat de quartz est stable dans le domaine du visible (400-750 nm) avec une réflexion moyenne de 6,9 %. Il apparaît une forte diminution de la réflexion pour les empilements possédant un nombre de couches

supérieur ou égal à 4. En effet, les spectres de réflexion simulés de ces empilements (AR4C-CP, AR5C-CP et AR10C-CP) montrent une réflexion quasiment constante d'environ 4 % entre 400 et 750 nm avec une augmentation rapide avant et après ces longueurs d'onde. L'antireflet pour l'empilement AR2C-CP est moins efficace. Son spectre de réflexion a la forme d'un W et la réflexion varie entre 3,5 et 7,5 % dans le domaine du visible. D'après les simulations, avec les matériaux  $\text{SiO}$ -CP et  $\text{SiN}$ -CP, il faut concevoir un empilement d'au moins 4 couches pour avoir une réflexion la plus faible possible dans le domaine du visible. En revanche, à partir d'un empilement 4 couches, augmenter encore le nombre de couches n'influe pas significativement la valeur de la réflexion sauf pour  $\lambda < 420$  nm et  $\lambda > 720$  nm

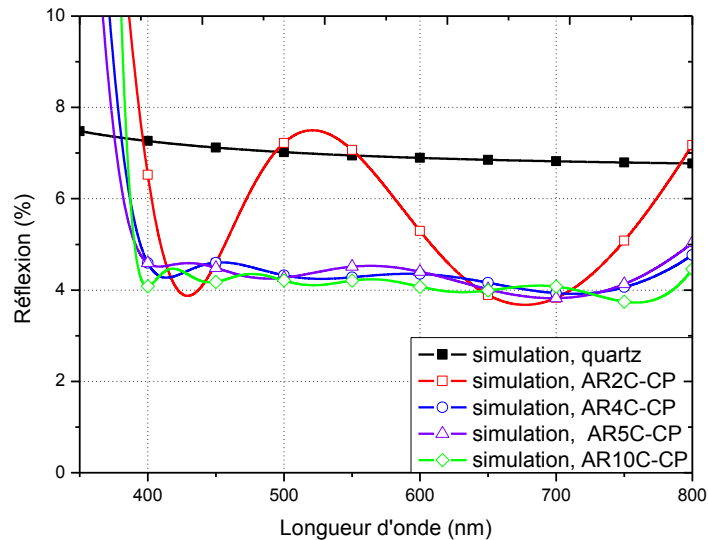


Figure 4.14 : Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde pour les empilements multicouches antireflets élaborés en procédé conventionnel sur quartz.

### 3.1.2. Multicouches antireflets 2 couches (AR2C-CP)

Le premier empilement multicouche simulé et élaboré sur quartz se compose de deux couches minces, l'une de  $\text{SiN}$ -CP de 126 nm et l'autre de  $\text{SiO}$ -CP de 87 nm. Pour élaborer cet empilement, la couche de  $\text{SiN}$ -CP est déposée pendant 1081 s et celle de  $\text{SiO}$ -CP pendant 1081 s également.

La figure 4.15 présente les spectres de réflexion simulés et expérimentaux de l'empilement AR2C-CP déposé sur quartz. La simulation 1 correspond à la simulation de l'empilement Quartz /  $\text{SiN}$ -CP (126 nm) /  $\text{SiO}$ -CP (87 nm) tandis que la simulation 2 correspond à la simulation de l'empilement avec des épaisseurs augmentées de 3%, soit Quartz /  $\text{SiN}$ -CP (130 nm) /  $\text{SiO}$ -CP (90 nm). Il apparaît que l'allure du spectre de réflexion de la multicouche expérimentale est similaire à celui de la simulation 1 mais décalé vers les faibles longueurs d'onde. Ce décalage est dû à une épaisseur plus importante des couches  $\text{SiN}$ -CP et  $\text{SiO}$ -CP expérimentalement. D'après la simulation 2, le spectre de réflexion étant semblable à celui expérimental, cette surépaisseur est estimée à environ 3% pour les deux couches minces (soit  $\text{SiN}$ -CP = 130nm et  $\text{SiO}$ -CP = 90 nm). La réflexion moyenne ( $R_m$ ) de cet empilement AR2C-CP expérimental est calculée à 5,25 %. En comparaison, la



valeur  $R_m$  du substrat de quartz est de 6,7 %. Cet empilement permet donc bien de diminuer la réflexion dans le domaine du visible. De plus, ce premier empilement a permis de voir l'utilité du logiciel Macleod pour concevoir et prédire les propriétés optiques des empilements multicouches souhaités.

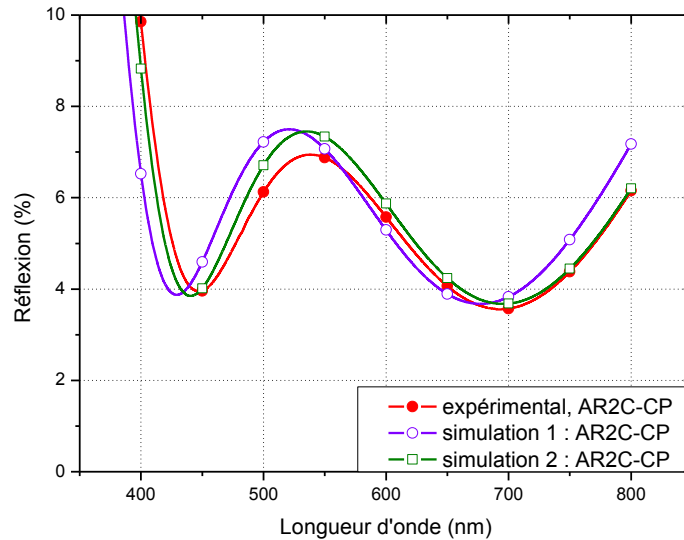


Figure 4.15 : Spectres de réflexion simulés et expérimentaux en fonction de la longueur d'onde du substrat pour la multicouche AR2C-CP déposée sur quartz.

### 3.1.3. Multicouches antireflets 4 couches (AR4C-CP)

Pour améliorer les propriétés antireflets, le nombre de couches dans l'empilement est augmenté à quatre couches. La multicouche AR4C-CP est constituée comme suit : Quartz /  $\text{SiN-CP}$  (14 nm) /  $\text{SiO-CP}$  (38 nm) /  $\text{SiN-CP}$  (133 nm) /  $\text{SiO-CP}$  (88 nm). Pour l'élaboration de cet empilement, le temps de dépôt des couches est déterminé à : Quartz /  $\text{SiN}_y = 112$  s /  $\text{SiO}_x = 311$  s /  $\text{SiN}_y = 1051$  s /  $\text{SiO}_x = 1025$  s.

La comparaison entre les spectres de réflexions simulés et expérimentaux est représentée dans la figure 4.16. Le spectre de réflexion de la multicouche AR4C-CP expérimental ressemble à celui simulé entre 500 et 800 nm. En revanche, entre 500 et 400 nm, la réflexion expérimentale diminue légèrement ce qui est contraire à la simulation. Ce désaccord peut être dû soit à la rugosité de surface des différentes couches, soit à la formation d'une couche d'oxynitrure de silicium aux interfaces  $\text{SiN}_y/\text{SiO}_x$ . La réflexion expérimentale est toujours plus faible que celle simulée. Cette diminution de réflexion provient du substrat qui a déjà une différence de réflexion entre les spectres simulé et expérimental (cf. partie 2.2). Au final, cet empilement possède une faible réflexion sur toutes les longueurs d'onde du visible avec une valeur moyenne  $R_m$  de 3,9 %. Augmenter le nombre de couches dans l'empilement multicouches permet donc d'améliorer les performances antireflets.

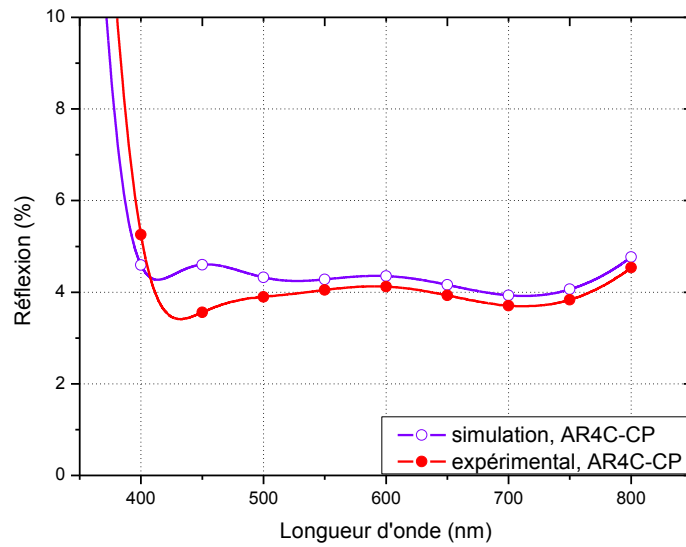


Figure 4.16 : Spectres de réflexion simulés et expérimentaux en fonction de la longueur d'onde du substrat pour la multicouche AR4C-CP déposée sur quartz.

### 3.1.4. Multicouches antireflets 5 couches (AR5C-CP)

Les performances antireflets de la multicouche AR4C-CP étant excellentes, un empilement cinq couches est réalisé pour essayer d'améliorer encore le système. La multicouche AR5C-CP est constituée du substrat de Quartz /  $\text{SiO}_x$ -CP (26 nm) /  $\text{SiN}_y$ -CP (13 nm) /  $\text{SiO}_x$ -CP (38 nm) /  $\text{SiN}_y$ -CP (133 nm) /  $\text{SiO}_x$ -CP (88 nm). Pour l'élaboration de cet empilement, le temps de dépôt des couches est déterminé à :  $\text{SiO}_x = 299$  s /  $\text{SiN}_y = 108$  s /  $\text{SiO}_x = 435$  s /  $\text{SiN}_y = 1051$  s /  $\text{SiO}_x = 1024$  s.

La figure 4.17 présente les différents spectres de réflexion simulés et expérimentaux dans les longueurs d'onde du visible de la multicouche AR5C-CP déposée sur quartz. La simulation 1 correspond à la simulation de la multicouche avec les épaisseurs initiales tandis que la simulation 2 correspond à la simulation de la multicouche avec les épaisseurs augmentées de 3% (Quartz /  $\text{SiO}_x$ -CP (27 nm) /  $\text{SiN}_y$ -CP (14 nm) /  $\text{SiO}_x$ -CP (39 nm) /  $\text{SiN}_y$ -CP (137 nm) /  $\text{SiO}_x$ -CP (91 nm)).

L'augmentation d'un pourcentage identique de l'épaisseur de chaque couche permet de décaler l'ensemble du spectre de réflexion vers les longueurs d'onde élevées (simulation 1 comparée à la simulation 2). L'allure générale, entre 550 et 800 nm, du spectre de réflexion de l'empilement AR5C-CP est similaire (avec une réflexion générale proche de 4 %) à celui de la simulation 2. Il y a donc une sous-estimation de la vitesse de dépôt des couches de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$ , ce qui provoque une augmentation des épaisseurs de chaque couche expérimentale (soit un décalage du spectre de réflexion vers les longueurs d'onde élevées comparé à la simulation 1). Comme dans l'empilement AR4C-CP, la réflexion expérimentale diminue entre 425 et 525 nm alors que la simulation prévoyait une réflexion augmentée, attribuée à une couche de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  aux interfaces et/ou la rugosité des différentes couches.

Au final, pour cet empilement multicouche, la réflexion moyenne  $R_m = 4$  % soit un peu plus élevée que l'empilement à 4 couches. Il apparaît donc que l'augmentation du nombre de couches n'améliore pas les propriétés antireflets moyenne de la multicouche. En revanche, plus le nombre de couches

augmente, plus il est difficile de contrôler l'élaboration des multicouches. L'empilement multicouche (AR10C-CP) déterminé en simulation ne sera donc pas réalisé.

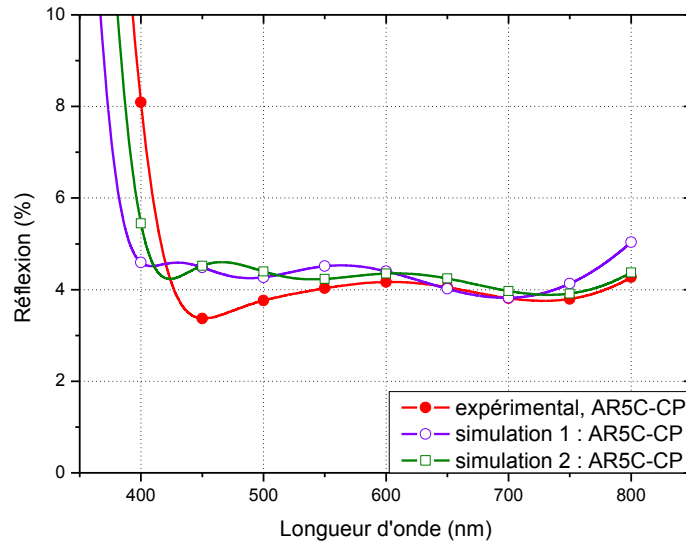


Figure 4.17 : Spectres de réflexion simulés et expérimentaux en fonction de la longueur d'onde du substrat pour la multicouche AR5C-CP déposée sur quartz.

### 3.1.5. Comparaison multicouches antireflets

Les résultats précédents ont permis de déterminer et comparer les propriétés antireflets des empilements simulés et expérimentaux. Le logiciel de simulation permet donc de prédire assez fidèlement les propriétés optiques des multicouches et surtout de concevoir les empilements de ces multicouches élaborés en procédé conventionnel. Le tableau 4.5 présente les différents empilements élaborés en procédé conventionnel. Pour les trois multicouches, les deux dernières couches déposées correspondent systématiquement à une couche de  $\text{SiN-CP}$  puis de  $\text{SiO-CP}$  de forte épaisseur ( $\text{SiN}_y = 130 \text{ nm}$  et  $\text{SiO}_x = 88 \text{ nm}$ ).

Multicouches Matériaux	AR2C-CP	AR4C-CP	AR5C-CP
	Air	Air	Air
$\text{SiO-CP}$	87	88	88
$\text{SiN-CP}$	126	133	133
$\text{SiO-CP}$		38	38
$\text{SiN-CP}$		14	13
$\text{SiO-CP}$			26
Substrat	Quartz		

Tableau 4.1 : Comparaison des configurations des multicouches antireflets élaborées en procédé conventionnel.

La comparaison des spectres de réflexion expérimentaux des empilements antireflets élaborés en procédé conventionnel est représentée dans la figure 4.18. Les propriétés antireflets de l'empilement AR2C sont médiocres ( $R_m = 5,25 \%$ ) comparées à celles des empilements AR4C et

AR5C qui sont meilleures ( $R_m = 4 \%$ ). Le passage à un empilement quatre couches permet d'améliorer significativement les propriétés antireflets du revêtement. Sachant que les propriétés optiques expérimentales sont en concordance avec les propriétés optiques simulées, des simulations ont été réalisées en augmentant encore le nombre de couches dans l'empilement. Les résultats montrent une stagnation de la réflexion autour de 4 % dans les longueurs d'onde du visible. Cette stagnation est due au fait que le traitement est réalisé sur seulement une face du quartz alors que le quartz est transparent. Le revêtement ne permet donc pas de minimiser la réflexion provoquée par la face arrière du substrat. La meilleure multicouche élaborée en procédé conventionnel est donc l'AR4C-CP possédant une réflexion moyenne de 3,9 %. La réflexion totale du quartz étant de 6,9 %, la réflexion de la face avant est de 3,5 % et celle de la face arrière de 3,4 %. Le revêtement étant réalisé seulement sur la face avant du substrat, il sera donc difficile d'améliorer les performances antireflets de cet empilement avec les propriétés optiques des films minces de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  élaborés en pulvérisation cathodique réactive par procédé conventionnel.

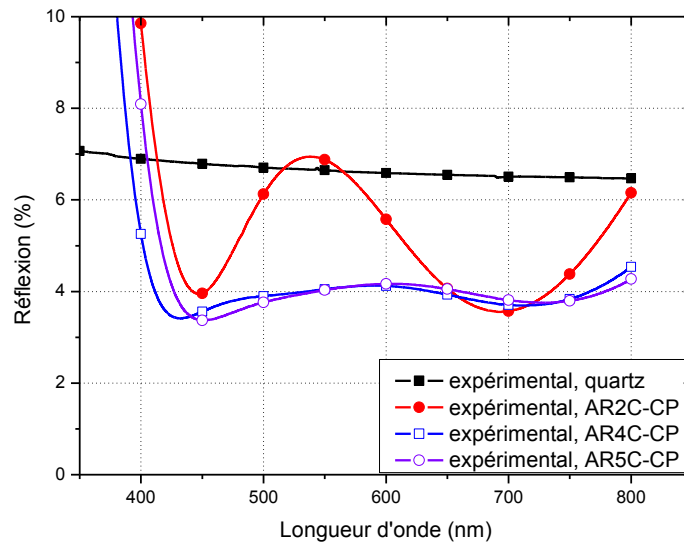


Figure 4.18 : Comparaison des spectres de réflexion expérimentaux en fonction de la longueur d'onde, pour le substrat de quartz et les empilements multicouches antireflets élaborés en procédé conventionnel déposés sur quartz.

### 3.2. Etude par procédé RGPP

Les propriétés optiques des empilements élaborés en procédé conventionnel ne permettent plus d'améliorer les performances antireflets. Les nouveaux empilements seront réalisés en pulvérisation cathodique réactive par procédé RGPP pour la couche de  $\text{SiN}_y$ . Quant à la couche de  $\text{SiO}_x$ , elle restera élaborée selon le procédé conventionnel. L'indice de réfraction de la couche de  $\text{SiN}$ -RGPP étant plus élevé (soit 2,2 à  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ), les propriétés antireflets devraient pouvoir être améliorées.

### 3.2.1. Simulations multicouches antireflets

De la même manière que précédemment, des simulations avec le logiciel Macleod ont été effectuées pour concevoir un empilement multicouche antireflet le plus performant possible dans le domaine du visible. Le protocole de simulation utilisé a donc nécessité les exigences suivantes :

- utilisation des matériaux  $\text{SiO-CP}$  et  $\text{SiN-RGPP}$  sur un substrat de quartz,
- un spectre de réflexion égal à zéro entre 390 à 760 nm,
- un nombre de couches maximal égal à 10.

La figure 4.19 présente schématiquement différents empilements antireflets à 2, 4, 5 et 8 couches, optimisés par le logiciel Macleod. Pour ces empilements, l'épaisseur des couches varie de 6 à 146 nm et l'empilement se termine toujours par une couche de  $\text{SiO-CP}$  d'environ 87 nm d'épaisseur.

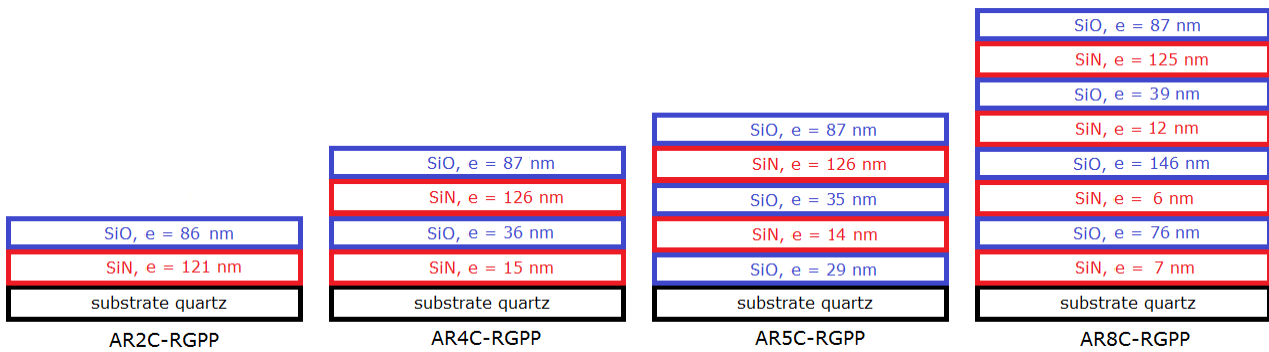


Figure 4.19 : Schémas des empilements multicouches antireflets conçus et simulés par le logiciel Macleod avec les propriétés optiques des matériaux  $\text{SiO-CP}$  et  $\text{SiN-RGPP}$  sur quartz.

Les différents spectres de réflexion simulés de ces empilements antireflets élaborés en procédé RGPP sont représentés dans la figure 4.20. Le spectre de réflexion du substrat de quartz est stable dans le domaine du visible (400-750 nm) avec une réflexion moyenne de 6,9 %. Comme les simulations des empilements multicouches élaborées en procédé conventionnel, l'empilement bicouche (AR2C-RGPP) a un spectre de réflexion de la forme d'un W mais la réflexion est légèrement plus faible (elle varie entre 3,5 à 6,5 % dans le domaine du visible). Il apparaît à partir de l'empilement 4 couches, une forte diminution de la réflexion. Les spectres de réflexion simulés de ces empilements (AR4C-RGPP, AR5C-RGPP et AR8C-RGPP) montrent une réflexion stable légèrement inférieure à 4 % entre 400 et 750 nm avec une augmentation rapide de la réflexion avant et après ces longueurs d'onde. En revanche, à partir de l'empilement AR4C-RGPP, la réflexion reste quasiment la même quel que soit le nombre de couches ajoutées. Après les tests effectués dans le paragraphe précédent et les simulations, l'étude portera donc uniquement sur l'élaboration de l'empilement AR4C-RGPP.

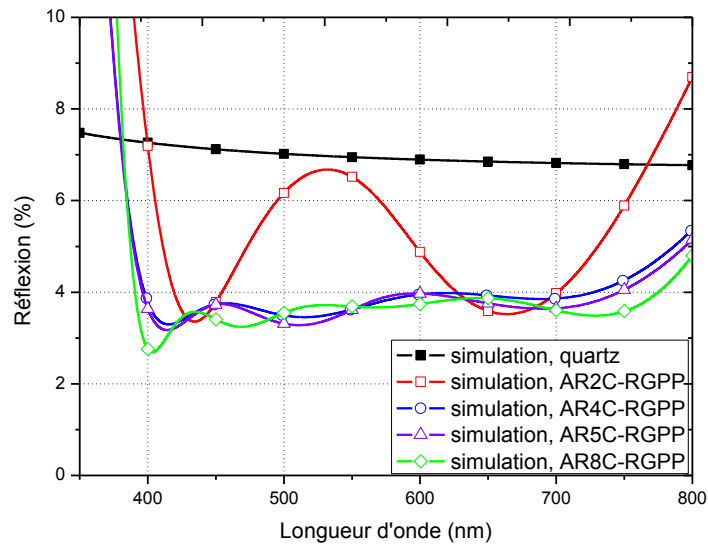


Figure 4.20 : Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde pour les empilements multicouches antireflets élaborés en procédé RGPP sur quartz.

### 3.2.2. Multicouches antireflets 4 couches (AR4C-RGPP)

La structure de l'empilement AR4C-RGPP a donc été optimisée avec le logiciel Macleod pour élaborer l'antireflet le plus performant possible. Cet empilement est constitué comme suit : Quartz /  $\text{SiN}$ -RGPP (14 nm) /  $\text{SiO}$ -CP (36 nm) /  $\text{SiN}$ -RGPP (126 nm) /  $\text{SiO}$ -CP (87 nm). Pour l'élaboration de cet empilement, le temps de dépôt des couches est déterminé à :  $\text{SiN}_y = 119$  s /  $\text{SiO}_x = 470$  s /  $\text{SiN}_y = 1040$  s /  $\text{SiO}_x = 1142$  s.

La figure 4.21 présente les spectres de réflexion simulés et expérimentaux de l'empilement AR4C-RGPP déposé sur quartz. Pour cette multicouche, il apparaît un écart entre la réflexion simulée et expérimentale entre 400 et 700 nm. Pour les longueurs d'onde de 500 à 400 nm, la réflexion expérimentale diminue alors que la simulation prédit une augmentation de la réflexion. Comme pour les empilements élaborés en procédé CP, cette différence peut être due soit à la rugosité de surface des différentes couches, soit à la formation d'une couche d'oxynitride de silicium aux interfaces  $\text{SiN}_y/\text{SiO}_x$ . Pour les longueurs d'onde comprises entre 550 à 700 nm, la diminution de la réflexion de l'empilement expérimental, comparée à la réflexion simulée peut être due à l'absorption du substrat. Au final, la réflexion de l'échantillon AR4C-RGPP diminue à environ 2,3 % à 430 nm pour remonter progressivement à 4 % à 725 nm. La réflexion moyenne calculée pour cet empilement est de 3,3 %. Grâce à l'indice de réfraction plus élevé du  $\text{SiN}_y$  élaboré en RGPP (2,2 au lieu de 2,07 à  $\lambda = 633$  nm), l'écart entre les deux indices de réfraction des couches minces de  $\text{SiO}_x$  et de  $\text{SiN}_y$  est plus important. Ceci permet d'élaborer un antireflet plus performant dans le domaine du visible mais sur une gamme de longueurs d'onde plus faible. En effet, pour cet empilement, le spectre de réflexion augmente rapidement au-delà de 700 nm alors que pour l'empilement AR4C-CP, le spectre de réflexion augmentait au-delà de 780 nm.

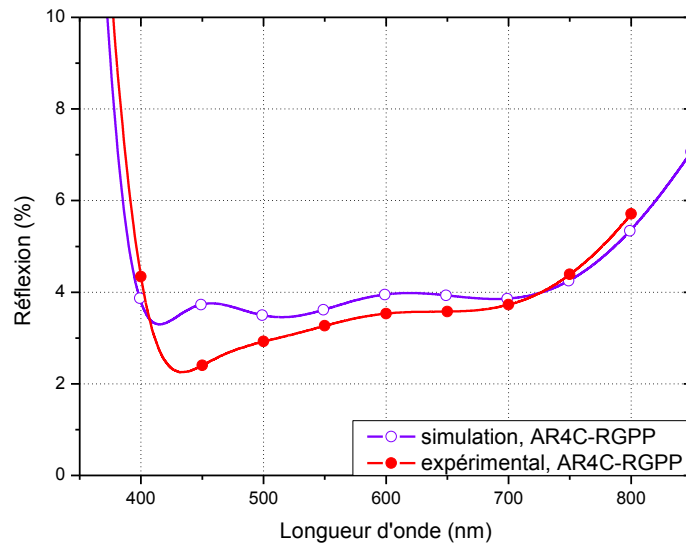


Figure 4.21 : Spectres de réflexion simulé et expérimental en fonction de la longueur d'onde du substrat pour la multicouche AR4C-RGPP déposée sur quartz.

### 3.3. Etude par procédé GLAD

Les performances antireflets des empilements multicouches élaborés avec  $\text{SiN}_y$  en procédé RGPP étant déterminées, de nouveaux empilements antireflets sont donc réalisés en pulvérisation cathodique réactive en utilisant le procédé GLAD Moteur pour la couche de  $\text{SiO}_x$ . La couche de  $\text{SiN}_y$  sera élaborée en procédé conventionnel. L'indice de réfraction de la couche de  $\text{SiO}_x$  élaborée en GLAD étant plus faible (1,39 à  $\lambda = 633$  nm), les propriétés antireflets devraient donc pouvoir être améliorées.

#### 3.3.1. Simulations multicouches antireflets

De la même manière que précédemment, des simulations avec le logiciel Macleod ont été effectuées pour concevoir un empilement multicouche antireflet le plus performant possible dans le domaine du visible. Le protocole de simulation utilisé a donc nécessité les exigences suivantes :

- utilisation des matériaux  $\text{SiO}$ -GLAD et  $\text{SiN}$ -CP sur un substrat de quartz,
- un spectre de réflexion égal à zéro entre 390 à 760 nm,
- un nombre de couches maximal égal à 10.

La figure 4.22 présente schématiquement différents empilements antireflets à 2, 4, 5 et 8 couches, optimisés par le logiciel Macleod. Pour ces empilements, l'épaisseur des couches varie de 8 à 136 nm et l'empilement se termine toujours par une couche de  $\text{SiO}$ -GLAD d'environ 95 nm d'épaisseur.

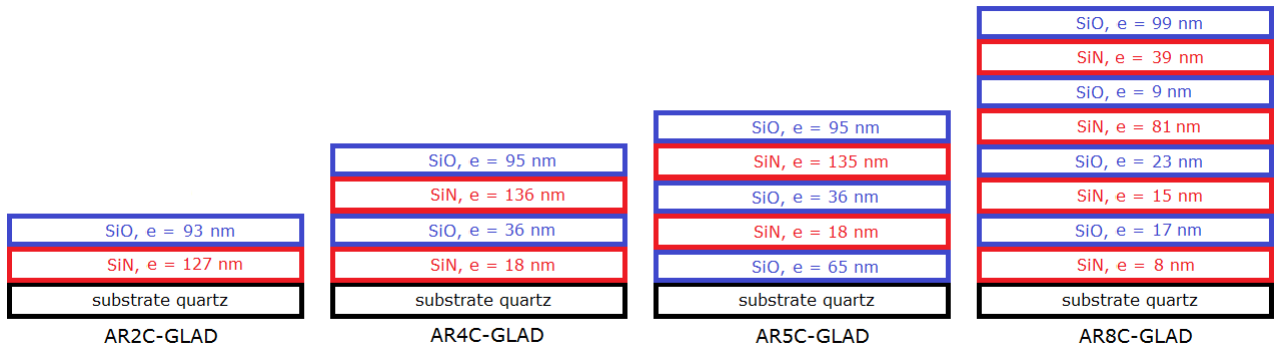


Figure 4.22 : Schémas des empilements multicouches antireflets conçus et simulés par le logiciel Macleod avec les propriétés optiques des matériaux  $\text{SiO-GLAD}$  et  $\text{SiN-CP}$  sur quartz.

Les différents spectres de réflexion simulés de ces empilements antireflets élaborés en procédé GLAD sont représentés dans la figure 4.23. Le spectre de réflexion du substrat de quartz est stable dans le domaine du visible (400-750 nm) avec une réflexion moyenne de 6,9 %. Comme les simulations des empilements multicouches élaborés en procédé conventionnel et RGPP, l'empilement bicouche (AR2C-GLAD) possède un spectre de réflexion de la forme d'un W. En revanche, sa réflexion est plus faible (de 4 à 5,75 % entre 425 et 725 nm). De même, il apparaît une forte diminution de la réflexion à partir des empilements 4 couches. Les spectres de réflexion simulés de ces empilements (AR4C-GLAD, AR5C-GLAD et AR8C-GLAD) montrent une réflexion constante et inférieure à 4 % entre 400 et 750 nm quel que soit type d'empilements. Dans la suite de l'étude, seul l'empilement AR4C-GLAD sera élaboré.

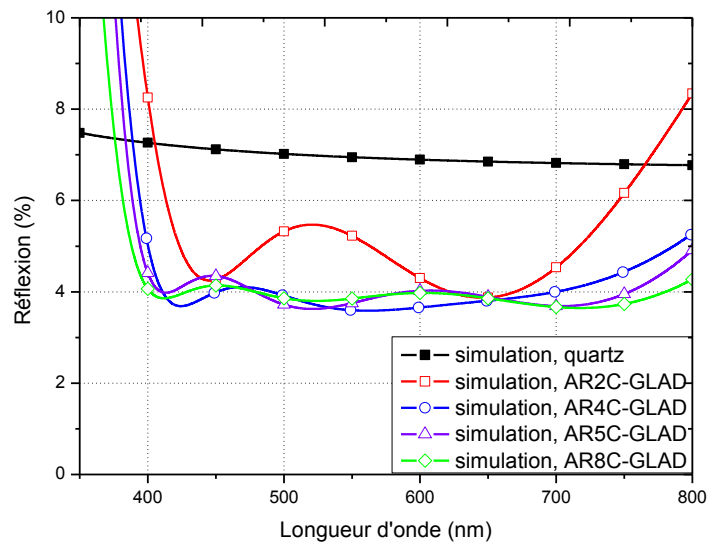


Figure 4.23 : Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde pour les empilements multicouches antireflets élaborés en procédé GLAD sur quartz.



### 3.3.2. Multicouches antireflets 4 couches (AR4C-GLAD)

L'empilement multicouche antireflet optimisé avec le logiciel Macleod sera donc un empilement quatre couches (AR4C-GLAD). Cet empilement est constitué comme suit : Quartz /  $\text{SiN-CP}$  (18 nm) /  $\text{SiO-GLAD}$  (36 nm) /  $\text{SiN-CP}$  (136 nm) /  $\text{SiO-GLAD}$  (95 nm). Pour l'élaboration de cet empilement, le temps de dépôt des couches est déterminé à :  $\text{SiN}_y = 136 \text{ s}$  /  $\text{SiO}_x = 654 \text{ s}$  /  $\text{SiN}_y = 1017 \text{ s}$  /  $\text{SiO}_x = 1701 \text{ s}$ .

La figure 4.24 présente les spectres de réflexion simulés et expérimentaux de l'empilement AR4C-GLAD. Pour cet empilement, le spectre de réflexion expérimental est similaire à celui simulé. Seul le seuil de réflexion est décalé vers les longueurs d'onde plus élevées pour l'empilement expérimental (440 nm au lieu de 420 nm en simulation). Cette différence peut provenir de la rugosité de surface et de la formation de couches  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  aux interfaces  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$ . Grâce aux propriétés optiques du  $\text{SiO}_x$  élaboré en GLAD, la réflexion de l'empilement AR4C-GLAD reste quasiment constante et proche de 3,7 % entre 440 et 700 nm. La réflexion moyenne est égale à 3,8 %. Comme pour l'AR4C-RGPP, l'écart plus important entre l'indice de réfraction du  $\text{SiO-GLAD}$  et du  $\text{SiN-CP}$  permet d'élaborer un empilement multicouche antireflet plus performant mais sur un domaine de longueurs d'onde plus faible (440 à 700 nm) comparé à l'AR4C-CP.

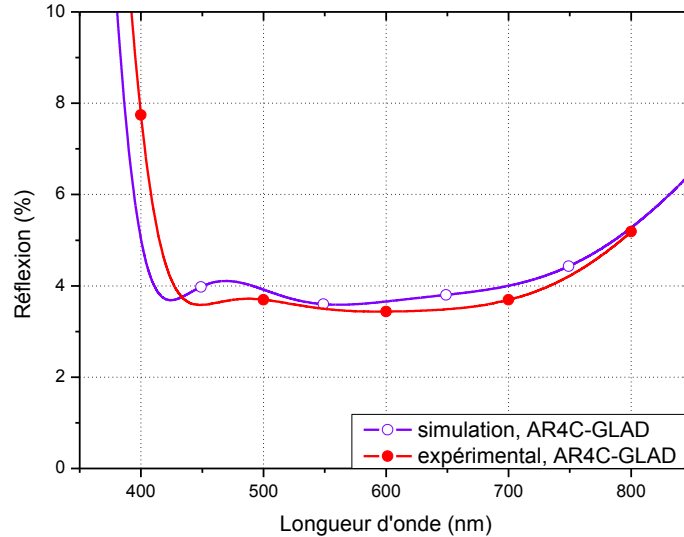


Figure 4.24 : Spectres de réflexion simulé et expérimental en fonction de la longueur d'onde du substrat pour la multicouche AR4C-GLAD déposée sur quartz.

### 3.4. Etude par procédés GLAD & RGPP

De nouveaux empilements multicouches antireflets sont simulés et élaborés en pulvérisation cathodique réactive, par la technique GLAD Moteur pour la couche de  $\text{SiO}_x$  et selon le procédé RGPP pour la couche de  $\text{SiN}_y$ .

#### 3.4.1. Simulations multicouches antireflets

De la même manière que précédemment, des simulations avec le logiciel Macleod ont été effectuées pour concevoir un empilement multicouche antireflet le plus performant possible dans le domaine du visible. Le protocole de simulation utilisé a donc nécessité les exigences suivant :

- utilisation des matériaux  $\text{SiO}$ -GLAD et  $\text{SiN}$ -RGPP sur un substrat de quartz,
- un spectre de réflexion égal à zéro entre 390 à 760 nm,
- un nombre de couches maximal égal à 10.

La figure 4.25 présente schématiquement différents empilements antireflets à 2, 4, 5 et 8 couches, optimisés par le logiciel Macleod. Pour ces empilements, l'épaisseur des couches varie de 7 à 126 nm et l'empilement se termine toujours par une couche de  $\text{SiO}$ -GLAD de 94 nm d'épaisseur.

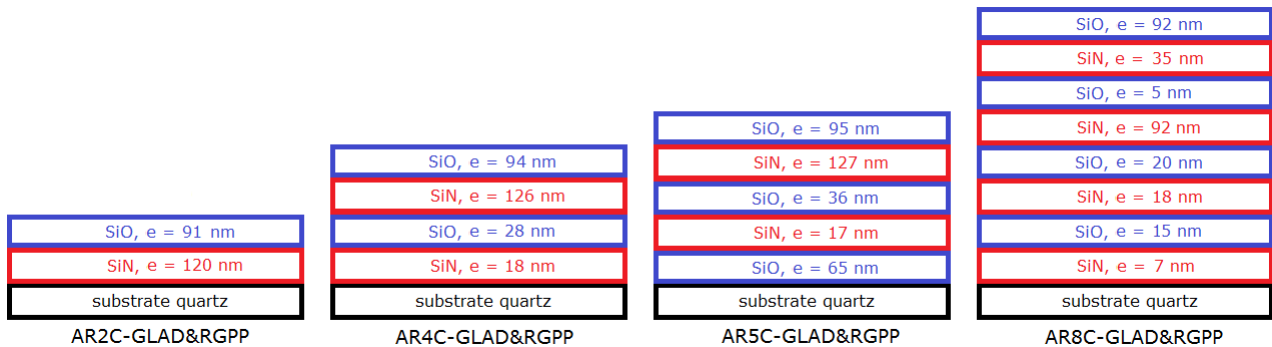


Figure 4.25 : Schémas des empilements multicouches antireflets conçus et simulés par le logiciel Macleod avec les propriétés optiques des matériaux  $\text{SiO}$ -GLAD et  $\text{SiN}$ -RGPP sur quartz.

Les différents spectres de réflexion simulés de ces empilements antireflets élaborés en procédé GLAD&RGPP sont représentés dans la figure 4.26. Le spectre de réflexion du substrat de quartz est stable dans le domaine du visible (400-750 nm) avec une réflexion moyenne de 6,9 %. Pour l'empilement bicouche (AR2C-GLAD&RGPP), le spectre de réflexion est toujours de la forme d'un W avec une réflexion toujours plus faible (de 4 à 5,5 %) mais dans un domaine de longueurs d'onde toujours plus restreint (entre 450 et 660 nm). Pour les empilements multicouches supérieurs ou égales à 4 couches, la forte diminution de la réflexion est quasiment identique quel que soit le nombre de couches supplémentaires dans le domaine 400 à 720 nm. Les spectres de réflexion simulés de ces empilements (AR4C-GLAD&RGPP, AR5C-GLAD&RGPP et AR8C-GLAD&RGPP) montrent une réflexion stable autour de 4 % entre 400 et 720 nm. Après les tests effectués dans le paragraphe précédent et ces simulations, la suite de l'étude portera uniquement sur l'élaboration de l'empilement AR4C-GLAD&RGPP.

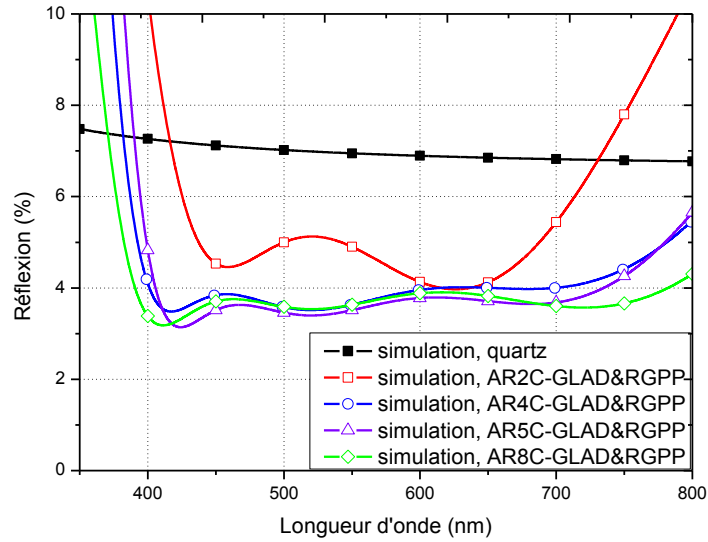


Figure 4.26 : Comparaison des spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde pour les empilements multicouches antireflets élaborés en procédé GLAD&RGPP sur quartz.

### 3.4.2. Multicouches antireflets 4 couches (AR4C-GLAD&RGPP)

L'empilement multicouche antireflet optimisé avec le logiciel Macleod et réalisé est donc un empilement quatre couches (AR4C-GLAD&RGPP). Il est constitué comme suit : Quartz /  $\text{SiN}$ -RGPP (18 nm) /  $\text{SiO}$ -GLAD (28 nm) /  $\text{SiN}$ -RGPP (126 nm) /  $\text{SiO}$ -GLAD (94 nm). Pour son élaboration, le temps de dépôt des couches est déterminé à :  $\text{SiN}_y = 159$  s /  $\text{SiO}_x = 487$  s /  $\text{SiN}_y = 1080$  s /  $\text{SiO}_x = 1606$  s.

La figure 4.27 présente les spectres de réflexion simulés et celui expérimental de l'empilement AR4C-GLAD&RGPP. L'allure générale du spectre de réflexion expérimental diffère de celui simulé (simulation 1). Pour expliquer cette différence, une deuxième simulation est effectuée en changeant l'épaisseur des différentes couches composant cet empilement. Lors de l'élaboration de cet empilement, la vitesse de dépôt du  $\text{SiN}$ -RGPP est sous-estimée d'environ 6 % et la vitesse de dépôt du  $\text{SiO}$ -GLAD est sur estimée d'environ 4%. En effet, d'après la simulation 2, l'allure générale du spectre de réflexion étant similaire à celui expérimental et l'épaisseur des couches de l'empilement simulé (simulation 2) AR4C-GLAD&RGPP est :  $\text{SiN}$ -CP (19 nm) /  $\text{SiO}$ -GLAD (26 nm) /  $\text{SiN}$ -CP (134 nm) /  $\text{SiO}$ -GLAD (90 nm). Au final, si l'on considère la simulation 2 comme la représentation de l'empilement expérimental, le léger décalage du seuil de réflexion déjà observé dans AR4C-GLAD, peut provenir de la rugosité des couches de  $\text{SiO}_x$  élaborés par la technique GLAD et de la formation de couches de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  aux interfaces  $\text{SiO}_x/\text{SiN}_y$ . Au final, la réflexion

moyenne calculée est de 3,9 %, les propriétés optiques du  $\text{SiO}_x$  élaboré en GLAD et du  $\text{SiN}_y$  élaboré en RGPP ne permettent donc pas d'améliorer les performances antireflets de la multicouche.

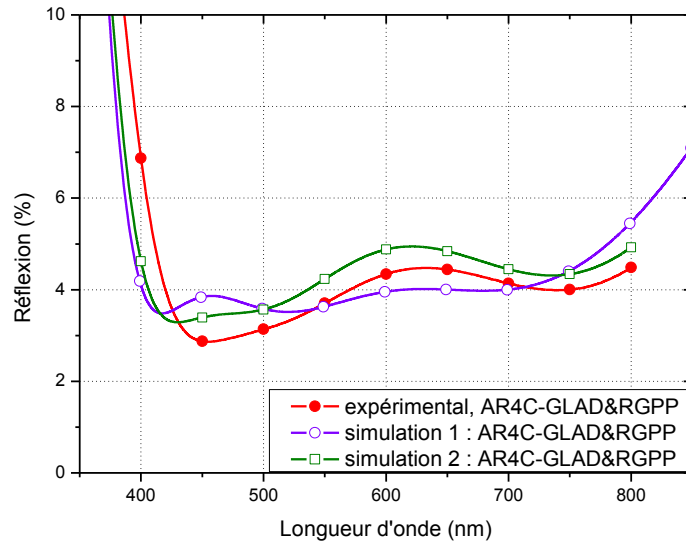


Figure 4.27 : Spectres de réflexion simulés et expérimentaux en fonction de la longueur d'onde du substrat pour la multicouche AR4C-GLAD&RGPP déposée sur quartz.

### 3.5. Comparaison des différents procédés de pulvérisation

Les résultats précédents ont permis de déterminer les meilleures caractéristiques des multicouches antireflets réalisées suivant les différents procédés d'élaboration. Pour ces différents procédés, les empilements obtenus sont tous formés de 4 couches minces de la forme  $\text{SiN}_y / \text{SiO}_x / \text{SiN}_y / \text{SiO}_x$ . Le tableau 4.10 résume les différentes structures de ces multicouches. Au final, quel que soit le procédé d'élaboration, il apparaît que la structure et l'épaisseur des couches sont semblables. Les empilements sont conçus sur quartz de deux couches de  $\text{SiN}_y / \text{SiO}_x$  (14 nm / 38 nm) puis de deux couches de  $\text{SiN}_y / \text{SiO}_x$  plus épaisses (133 nm / 88 nm).

Multicouches		AR4C-CP	AR4C-RGPP	AR4C-GLAD	AR4C-GLAD&RGPP
Matériaux					
Air		Air			
$\text{SiO}$		88	87	95	94
$\text{SiN}$		133	126	136	126
$\text{SiO}$		38	36	36	28
$\text{SiN}$		14	14	18	18
Substrat		Quartz			

Tableau 4.2 : Comparaison des configurations des meilleures multicouches antireflets élaborées en procédé conventionnel, RGPP, GLAD et GLAD&RGPP.

Les spectres de réflexion et de transmission expérimentaux des différents empilements multicouches dans les longueurs d'onde du visible sont représentées dans les figures 4.28 a) et b). Pour ces quatre empilements antireflets, la réflexion dans le domaine du visible est confinée autour de 3 et 4 %. La réflexion moyenne du quartz étant de 6,6 %, les propriétés antireflets sont donc significatives. En revanche, les spectres de transmission montrent une nette diminution de la transmission entre 600 et 400 nm (de 90 à 60 %) pour les empilements élaborés avec des couches de  $\text{SiN}_y$  selon le procédé RGPP. Cette perte de transmission provient de l'absorption plus importante de la couche  $\text{SiN}$ -RGPP dans ce domaine de longueurs d'onde comparée à la couche de  $\text{SiN}$ -CP. Les empilements AR4C élaborés avec des couches de  $\text{SiN}_y$  en procédé conventionnel possèdent une transmission supérieure à celle du substrat (95 au lieu de 93 %) sur quasiment toutes les longueurs d'onde du visible (450 à 750 nm). Les différentes couches  $\text{SiN}$ -CP et  $\text{SiO}$ -CP ou  $\text{SiO}$ -GLAD n'étant pas absorbantes dans le domaine du visible, la diminution de réflexion provoque l'augmentation de la transmission de ces empilements. Ces résultats permettent donc de différencier ces multicouches en deux catégories.

- Les empilements réalisés avec des couches de  $\text{SiN}$ -RGPP permettent l'élaboration des multicouches antireflets les plus performantes (réflexion moyenne de 3,3 %) grâce à l'indice de réfraction du  $\text{SiN}$ -RGPP élevé (2,2). Toutefois, ces multicouches ne sont plus totalement transparentes dans le visible (teinte légèrement jaune foncé). Ces multicouches serviront pour élaborer des antireflets performants sur des substrats opaques.

- Les empilements réalisés avec des couches de  $\text{SiN}$ -CP permettent l'élaboration des multicouches totalement transparentes. Cependant, l'antireflet est légèrement moins performant (réflexion moyenne de 3,9 %). Ces multicouches serviront pour élaborer des antireflets performants sur des substrats transparents.

Pour cette deuxième catégorie, la différence entre l'empilement antireflet AR4C-CP et AR4C-GLAD se retrouve au niveau du rendu visuel. En effet, l'antireflet de l'empilement AR4C-CP est très légèrement jaune alors que la réflexion de l'empilement AR4C-GLAD est incolore. Cette différence peut être expliquée par la légère hausse de réflexion à 600 nm pour l'empilement AR4C-CP alors que le spectre de réflexion de l'empilement AR4C-GLAD est quasiment constant dans le visible. Elle provient de l'indice de réfraction de  $\text{SiO}$ -GLAD plus faible (1,39 au lieu de 1,48) permettant un meilleur lissage du spectre de réflexion dans le domaine du visible. D'après les caractéristiques obtenues, la technique GLAD est donc la technique la plus intéressante pour réaliser des multicouches antireflets sur un substrat transparent car elle n'abaisse pas la transmission et l'empilement reste incolore pour ce substrat de quartz. Ces caractéristiques sont très recherchées pour les multicouches antireflets.

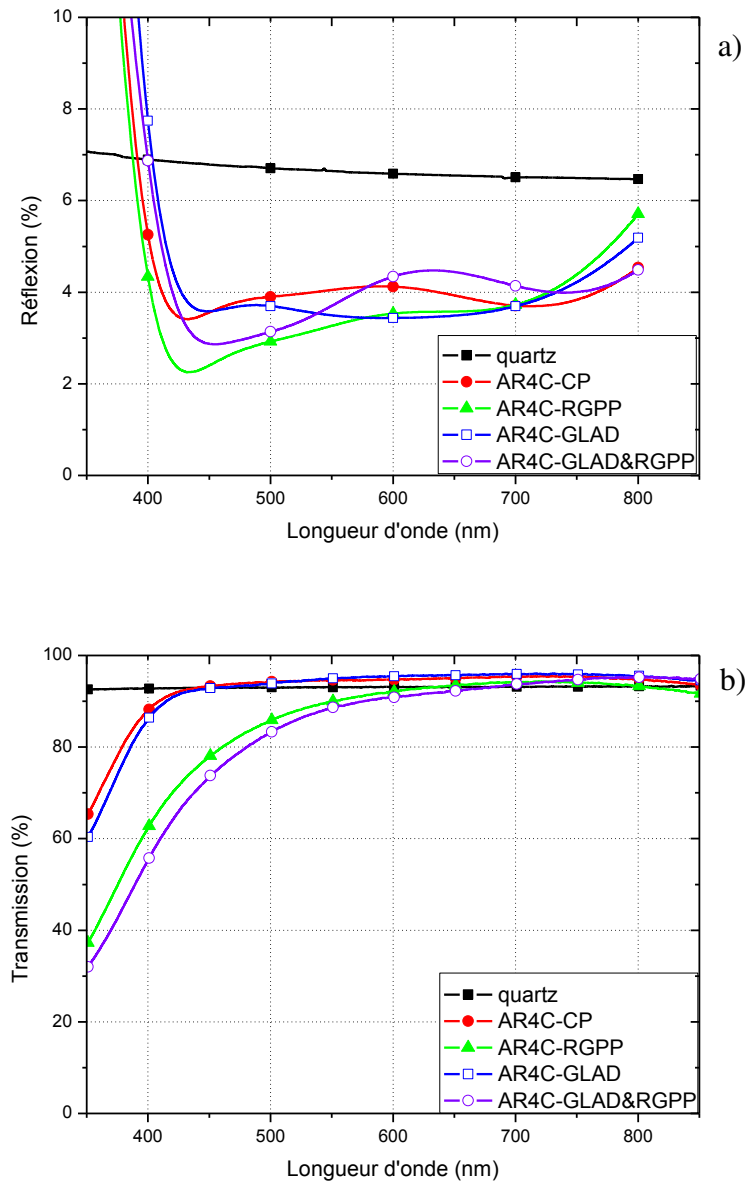


Figure 4.28: Comparaison des spectres de réflexion (a) et de transmission (b) expérimentaux du substrat de quartz et des multicouches AR4C élaborées suivant les différents procédés d'élaboration en fonction de la longueur d'onde.

Pour vérifier la structure des multicouches élaborées, ces dernières sont déposées sur silicium et observées par microscopie électronique à balayage (MEB). La multicouche est relativement fine (environ 270 nm) et isolante. Par conséquent, pour avoir un contraste assez important, une couche de chrome d'environ 300 nm est déposée sur cette multicouche. Les images sont réalisées par MEB et son module de rétrodiffusion (cf. chap. I, § 3.2.2). Le tableau 4.3 représente les images MEB, vues en coupe, des quatre empilements AR4C (CP, RGPP, GLAD et GLAD&RGPP) par rétrodiffusion. Ces images permettent d'avoir un aperçu de la structure de la multicouche. La première couche bien visible, colonnaire et poreuse correspond au chrome. Puis, la

multicouche peut être identifiée. Les deux couches les plus foncées correspondent aux couches de  $\text{SiO}_x$  et les deux couches plus claires correspondent aux couches de  $\text{SiN}_y$ .

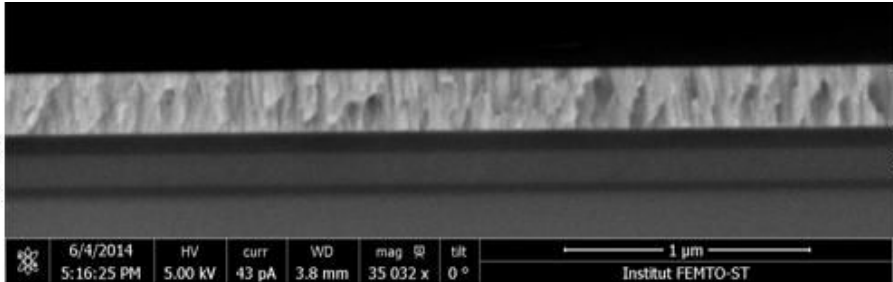
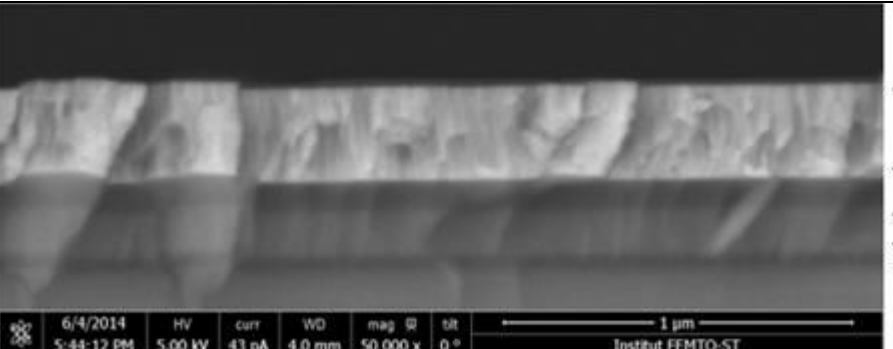
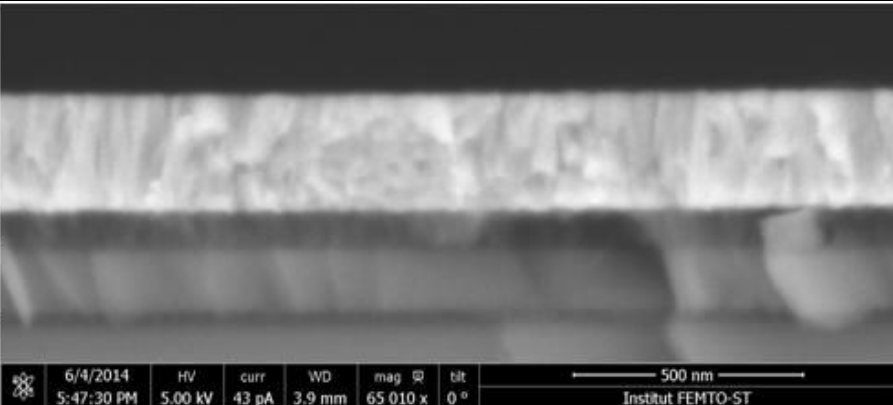
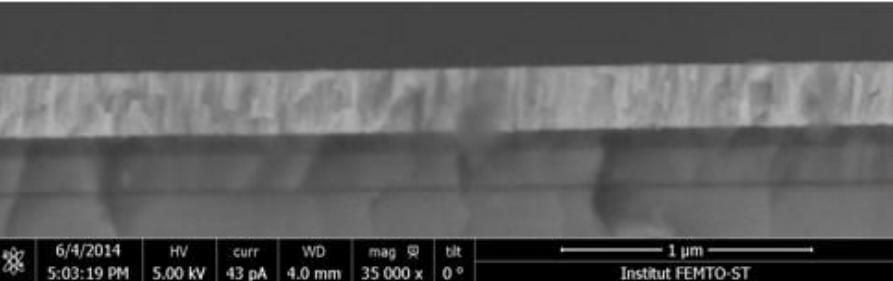
AR4C-CP	
AR4C-RGPP	
AR4C-GLAD	
AR4C-GLAD&RGPP	

Tableau 4.3 : Images MEB des quatre empilements multicouches antireflets AR4C élaborés suivant différents procédés déposés sur silicium et recouverts d'une couche de chrome

## 4. Etude de multicouches à propriétés antireflets sur différents substrats

Après quelques tests et simulations, il apparaît que les performances antireflets dépendent du substrat utilisé. L'étude portera donc sur la conception d'empilements antireflets dans les longueurs d'onde du visible pour différents substrats. La conception de ces empilements est réalisée grâce au logiciel de simulation Macleod. Il permet de déterminer les configurations d'empilements (matériaux et épaisseurs) adaptées à l'obtention des propriétés antireflets souhaitées. Deux catégories de substrats ont été choisies suivant leurs utilités dans différentes applications. Dans la première catégorie, on retrouve les différents substrats transparents :

- le quartz ( $n = 1,46$  et  $k = 0$  à  $\lambda = 633$  nm), le verre et le BK7 (verre borosilicate crown) ( $n = 1,52$  et  $k = 0$  à  $\lambda = 633$  nm) sont les principaux verres utilisés en optique,
- le saphir ( $n = 1,77$  et  $k = 0$  à  $\lambda = 633$  nm) est utilisé dans l'horlogerie,
- le polycarbonate ( $n = 1,57$  et  $k = 0$  à  $\lambda = 633$  nm) est utilisé dans la lunetterie.

Dans la deuxième catégorie, on retrouve différents substrats non transparents :

- le silicium ( $n = 3,88$  et  $k = 0,019$  à  $\lambda = 633$  nm) et l'aluminium ( $n = 1,45$  et  $k = 7,54$  à  $\lambda = 633$  nm) [120] rentrent dans la confection de panneaux solaires.

### 4.1. Sur un substrat transparent

Au vu des résultats obtenus sur le substrat de quartz, les matériaux utilisés pour réaliser une multicouche antireflet sur un substrat transparent sont le  $\text{SiN}_y$  élaboré en procédé conventionnel et le  $\text{SiO}_x$  élaboré en procédé GLAD. Ils permettent d'élaborer un antireflet performant incolore et restant transparent. Les différentes simulations pour la conception d'empilements antireflets sur les différents substrats transparents seront donc réalisées avec ces deux matériaux. Le protocole de simulation utilisé pour la conception d'empilements antireflets sur les différents substrats transparents impose les conditions suivant :

- utilisation des matériaux  $\text{SiO}$ -GLAD et  $\text{SiN}$ -CP sur le substrat souhaité,
- un spectre de réflexion égal à zéro entre 390 à 760 nm,
- un nombre de couches maximal égal à 6.

De plus, pour chaque substrat transparent, leurs propriétés optiques (indice de réfraction) ont été déterminées grâce à leurs spectres de transmission et la méthode de Swanepoel [40]. Puis, l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde de chaque substrat est enregistré dans le logiciel Macleod.



#### 4.1.1. Multicouches antireflets sur quartz (Q)

L'empilement antireflet élaboré sur quartz est l'empilement AR4C-GLAD vu précédemment (cf. partie 3.3). Cet empilement est constitué de Quartz / SiN-CP (18 nm) / SiO-GLAD (36 nm) / SiN-CP (136 nm) / SiO-GLAD (95 nm). Le spectre de réflexion de cette multicouche est quasiment constant sur toutes les longueurs d'onde du visible. Cela lui permet d'être incolore et sa réflexion moyenne est égale à 3,8% (cf. figure 4.24).

#### 4.1.2. Multicouches antireflets sur verre (V) et BK7 (B)

Les indices de réfraction des substrats de verre et de BK7 étant similaires ( $n = 1,52$  et  $k = 0$  à  $\lambda = 633$  nm), la réflexion expérimentale de ces substrats est équivalente. La simulation pour concevoir une multicouche antireflet sera donc la même. L'empilement conçu pour ces deux substrats est constitué de quatre couches SiN-CP (20 nm) / SiO-GLAD (27 nm) / SiN-CP (136 nm) / SiO-GLAD (95 nm). L'empilement élaboré sur verre est noté AR4C-V et celui sur BK7 est noté AR4C-B

La figure 4.29 présente les spectres de réflexion obtenus en simulation et en expérimentation des substrats et des empilements antireflets réalisés sur ces substrats. Les spectres de réflexion simulés et expérimentaux des substrats concordent et leur réflexion moyenne est de 8,1 %. L'allure générale des spectres de réflexion simulés et expérimentaux des empilements antireflets est semblable avec une réflexion variant entre 4 et 5 % dans les longueurs d'onde du visible. La différence entre ces différents spectres se retrouve au niveau de leur seuil de réflexion. Le seuil de L'AR4C-B suit celui simulé à environ 400 nm, alors que le seuil de l'AR4C-V arrive sur une longueur d'onde plus élevée (environ 450 nm). Cette différence sur le spectre de réflexion de l'AR4C-V peut venir soit du substrat en lui-même, soit d'une légère différence d'épaisseur dans les couches élaborées. En effet, la réflexion est très sensible aux épaisseurs des différentes couches et les deux empilements sur verre et BK7 n'ont pas été élaborés en même temps. Au final, et dans les deux cas, que ce soit à cause du décalage de seuil de réflexion (pour l'AR4C-V) ou de la légère augmentation de la réflexion entre 400 et 500 nm (pour L'AR4C-B), ces empilements ne permettent pas d'avoir un antireflet incolore (léger reflet violet). De plus, la réflexion moyenne de l'AR4C sur BK7 et verre est respectivement de  $R_{m \text{ BK7}} = 4,6\%$  et  $R_{m \text{ verre}} = 4,7\%$ .

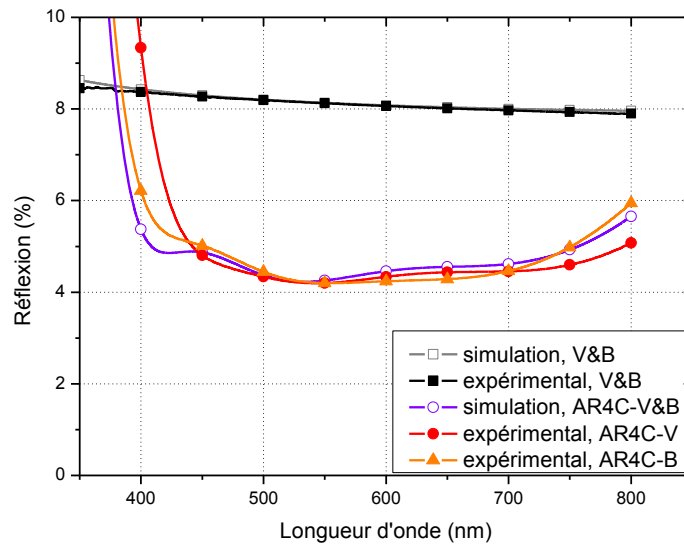


Figure 4.29 : Comparaison des spectres de réflexion simulés et expérimentaux en fonction de la longueur d'onde des substrats de verre & BK7 et des multicouches antireflets déposées sur ces substrats (AR4C-V et AR4C-B).

### 4.1.3. Multicouches antireflets sur Saphir (Sa)

Le saphir possède un indice de réfraction de 1,77 à  $\lambda = 633$  nm. Il est plus élevé que celui du verre (1,5 à  $\lambda = 633$  nm). La réflexion du saphir est donc plus importante que celle du verre et la configuration de la multicouche antireflet diffère légèrement. L'empilement est toujours conçu par quatre couches mais les trois premières couches sont assez fines ( $\text{SiN-CP}$  (32 nm) /  $\text{SiO-GLAD}$  (29 nm) /  $\text{SiN-CP}$  (32 nm)) tandis que la dernière couche est épaisse ( $\text{SiO-GLAD}$  (111 nm)). L'empilement élaboré sur saphir sera noté AR4C-Sa

Les différents spectres de réflexion du substrat et de l'empilement antireflets sont représentés sur la figure 4.30. Les spectres de réflexion simulés et expérimentaux du substrat de saphir sont identiques et constants dans les longueurs d'onde du visible. Sa réflexion moyenne est de 14,1 %. Les spectres de réflexion simulé et expérimental de l'empilement AR4C-Sa sont semblables avec une réflexion constante entre 400 et 800 nm et une réflexion moyenne de 8 %. En revanche, il apparaît toujours un léger décalage du seuil de réflexion vers les plus hautes longueurs d'onde pour l'empilement expérimental (440 nm au lieu de 420 en simulation). Au final, cet empilement sur saphir permet de réaliser un antireflet incolore grâce à sa réflexion constante dans le domaine du visible et une réflexion moyenne  $R_m = 8$  %.

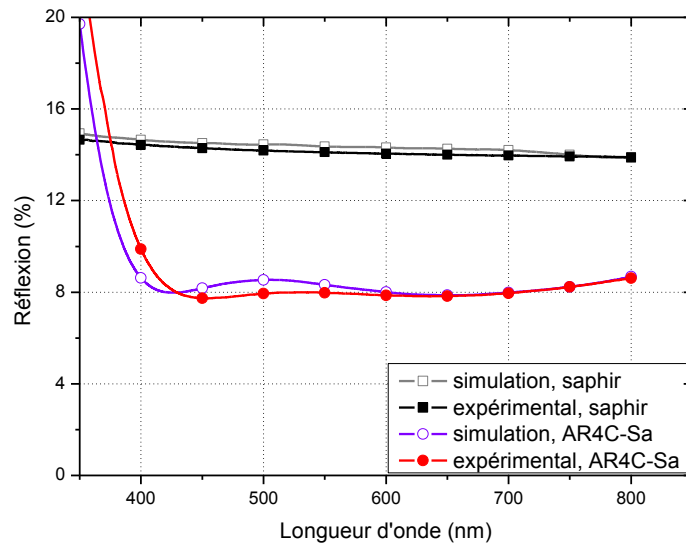


Figure 4.30 : Comparaison des spectres de réflexion simulés et expérimentaux en fonction de la longueur d'onde du substrat de saphir et de la multicouche antireflet AR4C-Sa.

#### 4.1.4. Multicouches antireflets sur Polycarbonate (PC)

Le polycarbonate possédant des propriétés optiques proche à celles du verre ( $n = 1,57$  et  $k = 0$  à  $\lambda = 633$  nm), la configuration de la multicouche antireflet ressemble à celle réalisée sur verre. Cet empilement antireflet est conçu ainsi : PC / SiN-CP (18 nm) / SiO-GLAD (30 nm) / SiN-CP (135 nm) / SiO-GLAD (95 nm) et nommé AR4C-PC.

La figure 4.31 présente les spectres de réflexion simulés et expérimentaux du substrat de polycarbonate et de l'empilement AR4C-PC. Pour ce substrat, le spectre de réflexion expérimental est très proche de celui simulé dans les longueurs d'onde du visible. En revanche, la réflexion du polycarbonate expérimental chute brusquement de 10 à 5,5 % à 400 nm. Cette chute est due à l'insertion d'un filtre anti ultra-violet injecté directement dans le polycarbonate. En effet, celui-ci est utilisé dans l'entreprise de lunetterie Christian Dalloz Sunoptics pour s'affranchir de la transmission des rayons ultra-violets. Au final, la réflexion moyenne de ce polycarbonate est de 9,3 %. Pour ce substrat, l'écart entre la réflexion de l'empilement expérimental et celle de l'empilement simulé est nettement plus faible. De plus, le seuil de réflexion de l'empilement expérimental est décalé vers les hautes longueurs d'onde. Cette différence de réflexion peut provenir du substrat de polycarbonate qui possède un filtre anti ultra-violet avec des effets non connus et non pris en compte dans la simulation. Dans l'ensemble, l'allure générale des deux spectres de réflexion (simulé et expérimental) reste semblable. Pour cet empilement, la valeur de la réflexion moyenne est  $R_m = 4,6$  %.

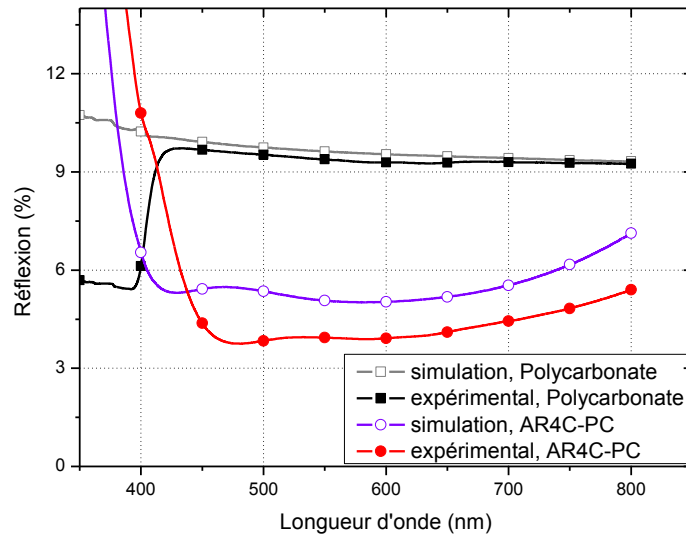


Figure 4.31 : Comparaison des spectres de réflexion simulés et expérimentaux en fonction de la longueur d'onde du substrat de PC et de la multicouche antireflets AR4C-Sa.

## 4.2. Sur des substrats non transparents

D'après les résultats précédents (cf. chapitre IV, § 3) et quelques simulations sur des substrats non transparents dans le domaine du visible tels que le silicium ou l'aluminium, les matériaux pour réaliser les multicouches antireflets seront les films minces de  $\text{SiN}_y$  élaborés en procédé RGPP et de  $\text{SiO}_x$  élaborés en procédé GLAD. Le protocole de simulation utilisé pour la conception d'empilements antireflets sur les différents substrats opaques impose les exigences suivant :

- utilisation des matériaux  $\text{SiO}$ -GLAD et  $\text{SiN}$ -RGPP sur le substrat souhaité,
- un spectre de réflexion égal à zéro entre 390 à 760 nm,
- un nombre de couches maximal égal à 6.

Ces substrats étant non transparents, leurs propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction) ne peuvent pas être déterminées par la méthode de Swanepoel. Ces indices sont donc recherchés dans la littérature et enregistrés dans le logiciel Macleod.

### 4.2.1. Multicouches antireflets sur silicium (Si)

Les propriétés optiques du substrat de silicium proviennent de *SOPRA N&K Database* [121]. L'indice de réfraction est de 3,88 à  $\lambda = 633$  nm et le coefficient d'extinction est de 0,019 à  $\lambda = 633$  nm. Après plusieurs simulations et élaborations d'empilements, la meilleure multicouche antireflet élaborée sur silicium se trouve être encore un empilement 4 couches  $\text{SiN}$ -RGPP (57 nm) /

$\text{SiO-GLAD}$  (196 nm) /  $\text{SiN-RGPP}$  (118 nm) /  $\text{SiO-GLAD}$  (93 nm). Cet empilement est appelé AR4C-Si.

Les spectres de réflexion simulés et expérimentaux du substrat de silicium et de l'empilement antireflets AR4C-Si sont représentés dans le figure 4.32. Le spectre de réflexion et la valeur de la réflexion en simulation et en expérimentation sont identiques. La réflexion du silicium varie de 50 à 32 % entre 400 et 800 nm. Sa réflexion moyenne est  $R_m = 37$  %. Les propriétés optiques ( $n$  et  $k$ ) du substrat de silicium issues de la littérature) permettent de simuler parfaitement la réflexion du substrat dans le domaine du visible. De même, les spectres de réflexion de l'empilement AR4C-Si (simulé et expérimental) sont semblables. Le seuil de réflexion est autour de 400 nm et la réflexion varie de 0 à 6,5 % dans le domaine du visible. Entre les deux spectres, une légère différence apparaît entre 400 à 450 nm. Le seuil de réflexion pour le spectre expérimental est légèrement décalé vers 420 nm (au lieu de 400 nm) et la réflexion expérimentale est légèrement plus faible entre 420 et 450 nm. Cette différence de réflexion est déjà observée pour les empilements antireflets sur substrat transparent. Au final, la réflexion moyenne de cet empilement expérimental AR4C-Si est  $R_m = 3,3$  %.

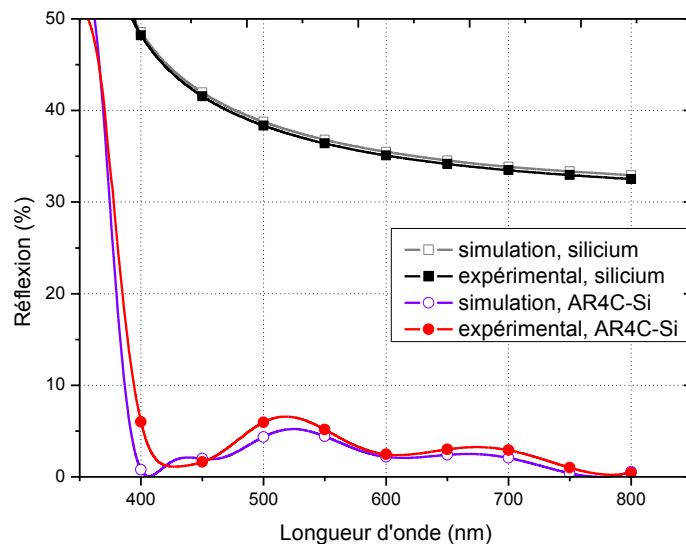


Figure 4.32 : Comparaison des spectres de réflexion simulés et expérimentaux en fonction de la longueur d'onde du substrat de silicium et de la multicouche antireflet AR4C-Si.

#### 4.2.2. Multicouches antireflets sur aluminium (Al)

Les propriétés optiques du substrat d'aluminium provient de la littérature [120]. Son indice de réfraction est de 1,45 à  $\lambda = 633$  nm et son coefficient d'extinction est de 7,54 à  $\lambda = 633$  nm. La conception d'un empilement antireflet pour ce substrat est délicate car sa réflexion est très importante (environ 90 %). Après plusieurs simulations et afin de minimiser au maximum la réflexion dans le domaine du visible, la structure est un empilement de 4 couches :  $\text{SiN-RGPP}$  (63 nm) /  $\text{SiO-GLAD}$  (130 nm) /  $\text{SiN-RGPP}$  (106 nm) /  $\text{SiO-GLAD}$  (85 nm) nommée AR4C-Al.

La figure 4.33 présente les différents spectres de réflexion simulés et expérimentaux du substrat d'aluminium et de l'empilement antireflet dans les longueurs d'onde du visible. Le spectre de réflexion simulé et celle du spectre expérimental du substrat d'aluminium est très proche. Toutefois la valeur de la réflexion simulée devient de plus en plus importante dans les faibles longueurs d'onde comparée à celle expérimental. Les propriétés optiques ( $n$  et  $k$ ) de l'aluminium issues de littérature ne sont pas exactement les mêmes que celles de la couche d'aluminium expérimentale mais s'en rapproche grandement. Pour les réflexions simulées et expérimentales de l'empilement AR4C-Al, l'allure générale des spectres est similaire. En revanche, la réflexion expérimentale de l'empilement est plus faible que celle simulée mais évolue de 50 % à 45% entre 400 et 800 nm avec un maximum de réflexion de 70 % à 500 nm. Cette différence provient sûrement des propriétés optiques du substrat (rugosité et surface). Au final, la réflexion moyenne de cet empilement reste toutefois importante  $R_m = 63$  %. Réaliser des multicouches antireflets performantes sur des substrats extrêmement réfléchissants reste donc un challenge. Une solution possible est de déposer sur ce substrat une couche possédant une réflexion moindre (comme le silicium) et y déposer une multicouche antireflet performante connue.

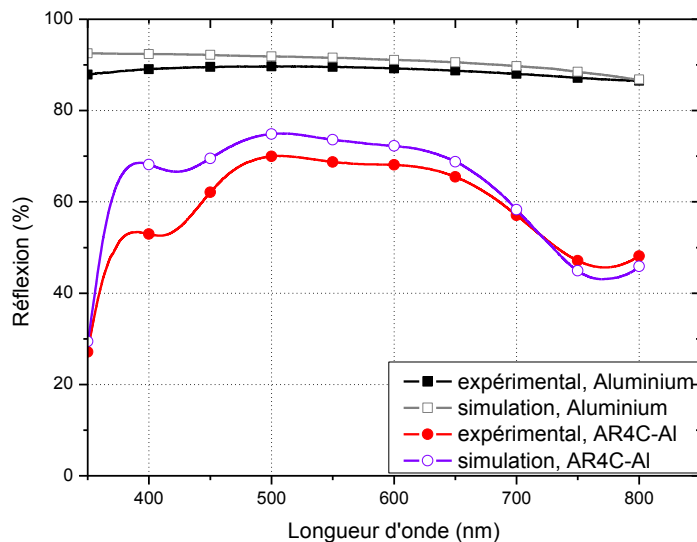


Figure 4.33 : Comparaison des spectres de réflexion simulés et expérimentaux en fonction de la longueur d'onde du substrat d'aluminium et de la multicouche antireflet AR4C-Al.

### 4.3. Comparaison des différents substrats

Les résultats obtenus dans cette partie ont permis de déterminer différents empilements aux propriétés antireflets élaborés sur différents substrats et de comparer les propriétés optiques antireflets simulées et expérimentales de divers échantillons. Les empilements réalisés sont résumés dans le tableau 4.4. Ce tableau reprend respectivement le nom des multicouches, le substrat sur

lequel elles sont déposées, les épaisseurs des différentes couches, leur réflexion moyenne et le rendement de l'antireflet.

Multicouches	Substrat	$R_{mS}$ (%)	Epaisseur (nm)				$R_{mE}$ (%)	$\eta$ (%)
			$\text{SiN}_y$	$\text{SiO}_x$	$\text{SiN}_y$	$\text{SiO}_x$		
AR4C-Q	Quartz	6,9	20	27	136	95	3,76	43
AR4C-V	Verre	8,1	20	27	136	95	4,66	42
AR4C-B	BK7	8,1	20	27	136	95	4,55	44
AR4C-Sa	Saphir	14,1	32	29	32	111	7,98	44
AR4C-PC	PolyC	9,3	18	30	135	95	4,56	51
AR4C-Si	Silicium	37	57	196	118	93	3,28	91
AR4C-Al	Aluminium	89	63	130	106	85	63	29

Tableau 4.4 : Structure et propriétés optiques des différentes multicouches antireflets élaborées sur divers substrats.

Quels que soient les substrats utilisés et les multicouches antireflets réalisées, les simulations avec le logiciel Macleod concordent avec l'expérience. De plus, deux catégories de multicouches sont identifiables : les multicouches sur substrat transparent et celles sur substrat non-transparent.

La première catégorie a une structure et des épaisseurs de couches minces relativement identiques à l'exception de celle réalisée sur saphir qui possède une réflexion plus importante (la troisième couche  $\text{SiN}_y$  est plus fine). Si les rendements de ces empilements multicouches antireflets sont calculés, ils restent proches quel que soit le substrat (entre 42 et 51% suivant le substrat). Le rendement correspond au pourcentage de diminution de la réflexion du substrat grâce à l'empilement réalisé, il est calculé comme suit :

$$\eta = \frac{R_{mS} - R_{mE}}{R_{mS}} \quad (\text{IV-3})$$

-  $R_{mS}$  : réflexion moyenne dans le domaine du visible du substrat,

-  $R_{mE}$  : réflexion moyenne dans le domaine du visible du substrat + empilement multicouches antireflets.

Pour les substrats transparents, il est difficile d'améliorer le rendement de l'empilement antireflet à plus de 50 % car le traitement est réalisé sur une seule face du substrat. Le revêtement ne permet donc pas de minimiser la réflexion provoquée par la face arrière du substrat.

En revanche, pour la deuxième catégorie (substrats non-transparentes), il n'y a pas de réflexion secondaire. L'empilement antireflet élaboré sur silicium permet d'atténuer la réflexion dans le visible de 91% avec une réflexion moyenne  $R_m = 3,28$  %. Toutefois, pour les substrats non transparents à très forte réflexion, il est délicat d'élaborer un empilement multicouche antireflet performant. Une solution est cependant envisageable pour réaliser un empilement antireflet performant sur ces substrats. Il faut déposer une couche épaisse autour de 1  $\mu\text{m}$  de silicium pour que le substrat prenne les propriétés optiques du silicium. Puis, il suffit de déposer l'empilement multicouche antireflet pour substrat de silicium pour obtenir les propriétés antireflets connues.

En perspective, des simulations ont été réalisées si l'indice de réfraction du  $\text{SiO}_x$  pouvait être égal à 1,05 à  $\lambda = 633$  nm comme la valeur obtenue dans la littérature [103]. La figure 4.34 présente différentes simulations réalisées avec le logiciel Macleod d'empilements multicouches antireflets déposés sur quartz et silicium.

Simulation	Substrat	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	4 <sup>ème</sup> couche
Simulation 1 : AR4C-Q	Quartz	SiN-CP 20 nm	SiO-GLAD 27 nm	SiN-CP 136 nm	SiO-GLAD 95 nm
Simulation 2 : AR3C-Q	Quartz	SiO-1,05 49 nm	SiN-CP 9 nm	SiO-1,05 146 nm	
Simulation 3 : AR4C-Si	Silicium	SiN-RGPP 57 nm	SiO-GLAD 196 nm	SiN-RGPP 118 nm	SiO-GLAD 93 nm
Simulation 4 : AR3C-Si	Silicium	SiN-RGPP 64 nm	SiO-1,05 63 nm	SiN-RGPP 10 nm	

Tableau 4.5 : Structure des différentes simulations des empilements multicouches antireflets élaborés sur quartz et silicium.

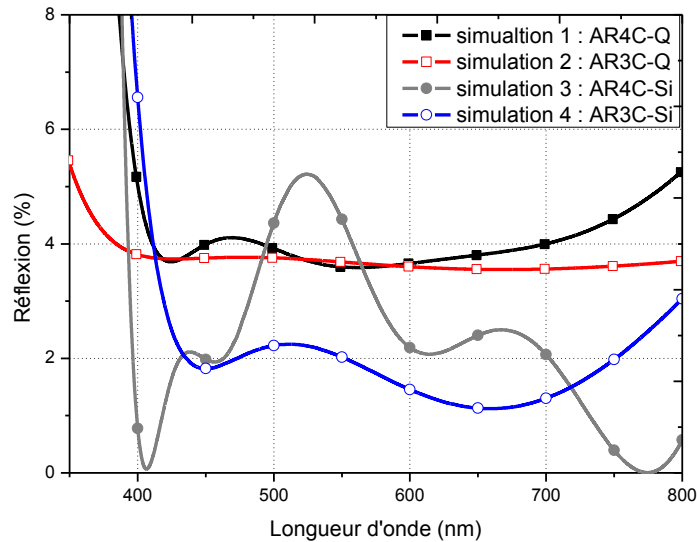


Figure 4.34 : Spectres de réflexion simulés en fonction de la longueur d'onde des empilements multicouches antireflets déposés sur quartz et silicium.

Les simulations 1 et 3 correspondent aux simulations des meilleurs multicouches antireflets déposés respectivement sur quartz et silicium avec l'indice de réfraction du film de  $\text{SiO}_x$  élaborés en pulvérisation cathodique par la technique GLAD. Les simulations 2 et 4 correspondent aux simulations des meilleurs multicouches antireflets déposées respectivement sur quartz et silicium si l'indice de réfraction du  $\text{SiO}_x$  pouvait être égal à 1,05 à  $\lambda = 633$  nm. Les structures des empilements de ces différentes simulations sont décrites dans le tableau 4.5. Il apparaît que diminuer l'indice de réfraction du  $\text{SiO}_x$  permettrait d'améliorer les propriétés antireflets des empilements multicouches tout en diminuant le nombre de couches de l'empilement.



## CONCLUSION

Ce chapitre a ainsi permis d'élaborer et de caractériser différents empilements antireflets grâce aux propriétés optiques de films de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  obtenus dans les chapitres II et III. Les différentes multicouches antireflets ont été élaborées, conçues et simulées grâce au logiciel de simulation Macleod. La première étude de multicouches antireflets a été effectuée suivant les différents procédés de pulvérisation permettant d'élaborer les couches minces de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$ . Dans la deuxième étude, les multicouches antireflets ont été réalisées sur différents substrats : quartz, verre, saphir, polycarbonate, silicium et aluminium.

Dans un premier temps, la vérification du fonctionnement du logiciel de simulation et des propriétés optiques des couches de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  a été réalisée. Pour ce faire, la comparaison des spectres de transmission et de réflexion simulés et expérimentaux des substrats et des monocouches  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  qui ont été utilisées dans les empilements multicouches antireflets est effectuée. Les différentes monocouches étudiées ont donc été les deux films de  $\text{SiN}_y$  élaborés selon les procédés conventionnel et RGPP et les deux films de  $\text{SiO}_x$  élaborés selon les procédés conventionnel et GLAD. Ces différents spectres de transmission et de réflexion étant semblables, l'étude sur les multicouches antireflets a été réalisée.

L'étude des multicouches antireflets élaborées suivant différents procédés de pulvérisation a permis d'une part de vérifier le bon fonctionnement du logiciel Macleod pour concevoir des multicouches antireflets. D'une part, les différents résultats obtenus montrent systématiquement une bonne concordance entre la simulation et l'expérimentation. D'autre part, ils montrent quels matériaux permettaient de réaliser le meilleur antireflet pour un substrat transparent. Les deux matériaux retenus sont le film de  $\text{SiN}_y$  élaboré en pulvérisation cathodique en procédé conventionnel et le film de  $\text{SiO}_x$  élaboré en procédé GLAD. L'étude des multicouches antireflets élaborées sur différents substrats a permis de mettre en avant deux catégories de substrats : les substrats transparents et les substrats non transparents. La conception d'empilements antireflets avec le logiciel Macleod fonctionne parfaitement quels que soit les substrats utilisés. Au final, les propriétés antireflets des multicouches élaborées restent très correctes avec au minimum 40 % de réflexion en moins pour les différents substrats.

Pour améliorer les propriétés antireflets des multicouches, le meilleur moyen serait de pouvoir diminuer encore l'indice de réfraction de la couche de  $\text{SiO}_x$  élaborée en procédé GLAD. Quelques simulations ont été effectuées avec des couches de  $\text{SiO}_x$  de très faible indice de réfraction (de 1,05 à 633 nm). D'après ces résultats, un empilement de trois couches  $\text{SiO}_x$  (39 nm) /  $\text{SiN}_y$  (9 nm) /  $\text{SiO}_x$  (133 nm) suffirait pour avoir un revêtement sur quartz diminuant la réflexion de plus de 50 %. Pour les substrats transparents, il est aussi possible d'élaborer l'empilement multicouche antireflet sur les deux faces du substrat pour minimiser la réflexion totale. Les propriétés optiques des matériaux ( $\text{SiO}_x$  et  $\text{SiN}_y$ ) et le logiciel de simulation pourraient permettre de réaliser d'autres traitements à propriétés optiques sélectives (exemple : filtre UV-visible-IR transmission et réflexion, propriétés décoratives ...).

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ces travaux de thèse avaient deux objectifs principaux : l'étude des propriétés optiques de film de  $\text{SiN}_y$  et de  $\text{SiO}_x$  en utilisant différents procédés de pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Puis, grâce aux propriétés optiques des films de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$ , élaborer des empilements multicouches à propriétés antireflets dans le domaine du visible.

Le premier chapitre de ce mémoire a permis d'exposer le principe de la pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence et en conditions réactives. L'enceinte de pulvérisation cathodique ainsi que les dispositifs RGPP et GLAD ont ensuite été présentés. Ils ont permis de changer les caractéristiques des films minces de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  élaborés suivant différentes conditions de pulvérisation. Les techniques d'analyses pour caractériser ces films ont également été décrites. Enfin, la présentation des différents logiciels de simulation a été effectuée. Des simulations numériques sur les propriétés fondamentales des structures de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  ont été réalisées avec le logiciel VASP. Le deuxième logiciel Essential Macleod a servi à concevoir des multicouches à propriétés antireflets en utilisant les propriétés des films de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  élaborés en pulvérisation cathodique.

Le deuxième chapitre a permis de présenter différentes caractéristiques et propriétés des films minces de nitrure de silicium élaborés suivant différentes conditions de pulvérisation cathodique réactive. L'objectif pour ce chapitre a été d'obtenir un indice de réfraction le plus élevé possible tout en restant transparent dans le domaine du visible pour les films de nitrure de silicium.

Les films minces de nitrure de silicium sont tout d'abord élaborés en pulvérisation cathodique réactive selon le procédé conventionnel. En changeant les conditions de dépôt, l'étude a permis de modifier certaines caractéristiques optiques des films minces. Il a été observé que l'augmentation du débit d'azote provoque une oxydation de plus en plus importante des films de nitrure de silicium. Les teneurs en oxygène des films varient de 0 à 16 % pour un débit d'azote  $Q_{\text{N}_2}$  variant de 0,5 à 6 sccm. Ils deviennent alors des films d'oxynitrides de silicium présentant une diminution de l'indice de réfraction de 2,07 à 1,84 et une augmentation de la band gap de 4,6 à 5,9 eV. De plus, les films minces de nitrure de silicium à faible débit d'azote sont toujours sur stœchiométriques en azote comparé au  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . L'étude sur l'épaisseur a permis de montrer que réduire l'épaisseur de la couche mince ne dégrade pas l'indice de réfraction et favorise même sa transmission. Ceci a un intérêt pour réaliser des multicouches antireflets. Une condition de dépôt en pulvérisation cathodique réactive en procédé conventionnel a donc été retenue. Elle correspond à :  $P = 50 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ sccm}$  et permet d'élaborer un film avec un indice de réfraction de 2,07 à 633 nm et une transmission moyenne de 83% à cette même longueur d'onde.

La pulvérisation cathodique réactive en procédé RGPP a permis de réaliser des couches de nitrure de silicium stœchiométriques. En effet, grâce à un meilleur contrôle de la quantité de gaz réactif injecté dans l'enceinte de pulvérisation, nous avons pu diminuer la concentration d'azote dans

les couches minces jusqu'à atteindre la composition chimique du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (43 % at. de silicium et 57 % at. d'azote). L'indice de réfraction à  $\lambda = 633$  nm de la couche mince de  $\text{SiN}_y$  est de 2,35 au lieu de 2 pour celui du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Une deuxième condition de dépôt en pulvérisation cathodique réactive selon le procédé RGPP a été retenue. Elle correspond à :  $P = 50$  W,  $Q_{\text{Ar}} = 3$  sccm puis  $T = 45$  s,  $t_{\text{ON}} = 20$  s,  $\tau_{\text{mou}} = 10$  s,  $Q_{\text{N}_2, \text{max}} = 1$  sccm et  $Q_{\text{N}_2, \text{min}} = 0,3$  sccm. Ces conditions ont permis d'élaborer un film ayant un indice de réfraction de 2,21 à 633 nm avec une transmission moyenne de 78% à cette même longueur d'onde.

L'étude des propriétés des films minces élaborés en pulvérisation cathodique par deux techniques GLAD a permis de réaliser un comparatif. D'une part, l'étude a montré que l'augmentation de l'angle d'inclinaison du substrat permettait d'élaborer des couches minces de plus en plus colonnaires et poreuses. Ces colonnes et cette porosité introduisent de l'oxygène (de 0 à 15 % at.) dans les films minces de nitrure de silicium et surtout diminuent fortement l'indice de réfraction (de 2,11 à 1,58). D'autre part, les deux techniques GLAD peuvent élaborer des films aux caractéristiques similaires mais avec des angles d'inclinaison différents. L'angle de  $80^\circ$  par la technique GLAD conventionnelle semble correspondre à l'angle de  $50^\circ$  en GLAD Moteur. Au vu de ces résultats, aucune condition de dépôt n'a été retenue pour l'élaboration de films de nitrure de silicium par cette technique GLAD.

Enfin, les différentes simulations numériques et les lois des mélanges ont permis d'étudier les possibles structures des films minces de  $\text{SiN}_x$  et  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  élaborés. Les films minces de nitrure de silicium élaborés auraient donc une structure de la forme du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$  dopée avec deux molécules de  $\text{N}_2$ . Les couches minces d'oxynitrides de silicium semblent correspondre à une combinaison de petit domaine de type  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$  dopée  $\text{N}_2$  avec de petit domaine de type  $\text{SiO}_2$ .

Les différentes caractéristiques et propriétés des films minces d'oxyde de silicium élaborés par pulvérisation cathodique réactive selon différents procédés (CP, RGPP et GLAD) ont été présentées dans le troisième chapitre. L'objectif a été d'obtenir un indice de réfraction le plus faible possible tout en restant transparent dans le domaine du visible.

Une étude des propriétés des films minces élaborés en pulvérisation cathodique réactive conventionnelle a donc été réalisée. Il a été observé que le changement des conditions de dépôt ne permet pas de modifier les caractéristiques des films minces d'oxyde de silicium. Ils ont toujours la même composition chimique (sur-stœchiométriques d'environ 3 % at. comparé au  $\text{SiO}_2$ ) et le même indice de réfraction (1,48 à 633 nm semblable à celui du  $\text{SiO}_2$ ). De plus, une injection d'azote en même temps que celle de l'oxygène ne permet pas de réaliser des couches minces d'oxynitrides de silicium par pulvérisation cathodique selon le procédé conventionnel. Une condition de dépôt de pulvérisation cathodique réactive selon le procédé conventionnel a tout de même été retenue pour l'élaboration des multicouches antireflets. Elle correspond à :  $P = 50$  W,  $Q_{\text{Ar}} = 3$  sccm et  $Q_{\text{O}_2} = 0,5$  sccm et permet d'obtenir un film d'oxyde de silicium avec un indice de réfraction de 1,48 à 633 nm.

Les échantillons de  $\text{SiO}_x$  élaborés en pulvérisation cathodique réactive en procédé RGPP ont présenté soit des caractéristiques de films minces de  $\text{SiO}_x$  élaborés en CP soit sont devenus des films non transparents, à cause de la formation probable de multicouches  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ . Ce procédé RGPP n'a donc pas été utilisé pour élaborer des films de  $\text{SiO}_x$  dans les multicouches antireflets. En revanche, vu la formation possible de multicouches  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ , il semble que ce procédé RGPP soit excellent pour réaliser des films d'oxynitrides de silicium. Au vu de ces résultats, aucune condition de dépôt n'a été retenue pour l'élaboration de films d'oxydes de silicium selon le procédé RGPP.

En pulvérisation cathodique selon la technique GLAD, les propriétés des films minces de  $\text{SiO}_x$  élaborés ont permis de réaliser un comparatif des deux techniques GLAD Moteur et classique. L'utilisation de cette technique permet d'élaborer des couches minces colonnaires et poreuses. Les caractéristiques des films de  $\text{SiO}_x$  pour un angle de  $80^\circ$  par la technique GLAD classique semblent correspondre aux caractéristiques des films de  $\text{SiO}_x$  pour un angle de  $50^\circ$  en GLAD Moteur. En revanche, faire varier les conditions de dépôt change très peu les propriétés optiques des films minces de  $\text{SiO}_x$  élaborés (composition chimique autour de  $\text{SiO}_{2,4}$  et indice de réfraction variant de 1,44 à 1,38 à 633 nm). Une deuxième condition de dépôt pour élaborer un film d'oxyde de silicium en pulvérisation cathodique réactive en procédé GLAD Moteur a été retenue. Elle correspond à :  $P = 160 \text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}} = 3 \text{ sccm}$ ,  $Q_{\text{O}_2} = 0,75 \text{ sccm}$  avec les angles moteurs maintenus successivement à  $\alpha_M = 50^\circ$  pendant la moitié du temps de dépôt et à  $\alpha_M = -50^\circ$  pour l'autre moitié. Ces conditions ont permis d'élaborer un film d'oxyde de silicium ayant un indice de réfraction de 1,39 à 633 nm.

Les différentes simulations numériques théoriques ont permis de déterminer les possibilités des structures des films minces de  $\text{SiO}_x$  élaborés. Ils peuvent donc être considérés comme un mélange de petit domaine de type  $\text{SiO}_2$  phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

Le quatrième et dernier chapitre a permis d'élaborer et de caractériser différents empilements antireflets grâce aux propriétés optiques de films de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  retenus dans les chapitres II et III. Les différentes multicouches antireflets ont été élaborées, conçues et simulées grâce au logiciel de simulation Macleod. La vérification du fonctionnement du logiciel de simulation et des propriétés optiques des substrats et des couches de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  a été réalisée en comparant les spectres de transmission et de réflexion simulés et expérimentaux.

Puis, l'étude des empilements multicouches antireflets élaborées suivant différents procédés de pulvérisation a permis d'une part de vérifier le bon fonctionnement du logiciel Macleod pour concevoir ces multicouches antireflets pour lesquels les différents résultats obtenus montrent systématiquement une bonne concordance entre la simulation et l'expérimentation et d'autre part, de montrer quels matériaux permettaient de réaliser le meilleur revêtement antireflet pour un substrat transparent. Cet empilement est constitué de 4 couches et les deux matériaux utilisés sont le film de  $\text{SiN}_y$  élaboré en pulvérisation cathodique selon le procédé conventionnel et le film de  $\text{SiO}_x$  élaboré selon le procédé GLAD.

Au final, l'étude des multicouches antireflets élaborées sur différents substrats a permis de mettre en avant deux catégories de substrat : les substrats transparents et les substrats non transparents. Quel que soit le substrat, la conception et la simulation des empilements antireflets avec le logiciel Macleod fonctionnent parfaitement. En revanche, les meilleurs traitements antireflets sur les substrats transparents sont composés de 4 couches avec le film de  $\text{SiN}_y$  élaboré en pulvérisation cathodique selon le procédé conventionnel et le film de  $\text{SiO}_x$  élaboré selon le procédé GLAD. Les propriétés antireflets des multicouches élaborées sur ces substrats restent très correctes avec au minimum 42 % de réflexion en moins. Pour les substrats non transparents, les meilleurs traitements sont composés de 4 couches avec le film de  $\text{SiN}_y$  élaboré en pulvérisation cathodique selon le procédé RGPP et le film de  $\text{SiO}_x$  élaboré selon le procédé GLAD. Les propriétés antireflets des empilements élaborés sur ces substrats peuvent atteindre 91 % de réflexion en moins.

En résumé, les films de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  ont été élaborés par pulvérisation cathodique en mode réactif selon trois procédés. Les procédés conventionnel et RGPP permettent de commander les débits de

gaz réactif respectivement en continu et en mode pulsé tandis que la technique GLAD permet de faire pivoter le substrat. Ces travaux de thèse ont montré que ces trois procédés permettent d'élaborer des films de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  avec une large gamme de propriétés optiques très utile pour la conception d'empilements multicouches antireflets.

Pour compléter ce travail de recherche, il serait bon de mener différentes investigations. A cet effet, un certain nombre d'études supplémentaires serait intéressant à réaliser comme :

- Caractériser électriquement l'ensemble des films obtenus par pulvérisation cathodique en conditions réactives. Au vu des concentrations atomiques et des propriétés optiques des films, une étendue des constantes diélectriques est envisageable. De plus, grâce à des mesures aux capacimètres suivant différentes fréquences, il serait possible de déterminer la permittivité diélectrique des films et ainsi remonter aux propriétés optiques.
- Poursuivre l'étude des propriétés optiques des films de  $\text{SiO}_x$  élaborés par pulvérisation cathodique selon la technique GLAD (Moteur ou classique). En effet, diminuer l'indice de réfraction du  $\text{SiO}_x$  permettrait d'améliorer les propriétés antireflets des empilements multicouches tout en diminuant le nombre de couches de l'empilement. De plus, obtenir un film à bas indice réfraction pourrait permettre l'élaboration de revêtements antireflets à gradient d'indice.
- Faire évoluer le programme pour élaborer les empilements multicouches réalisés en pilotant le GLAD Moteur ainsi que le cache devant la cathode pour permettre l'élaboration automatiquement de ces empilements.
- Améliorer les traitements antireflets sur les substrats transparents. Il faudrait étudier la possibilité de réaliser le traitement antireflet sur les deux faces du substrat pour permettre de diminuer la réflexion secondaire due à la face arrière du substrat.
- Envisager l'utilisation du procédé RGPP (mode gaz pulsé) pour élaborer des films de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ . En effet, pulser le débit d'oxygène tout en gardant le débit d'azote constant (ou pulsé) devrait permet d'obtenir une large gamme de films de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  avec une concentration chimique et des propriétés optiques variant entre celles du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et celles du  $\text{SiO}_2$ . Ces propriétés optiques sont notamment recherchées pour l'élaboration d'empilements antireflets à gradient d'indice.
- Réaliser d'autres traitements à propriétés sélectives grâce au logiciel de simulation et aux films  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  élaborés en pulvérisation cathodique. Exemples : filtre UV-visible-IR transmission et réflexion, propriétés décoratives ...

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, et E. L. Garfunkel, « Ultrathin (<4 nm) SiO<sub>2</sub> and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 5, p. 2057–2121, 2001.
- [2] N. Novkovski et E. Atanassova, « Approaching the limit of the SiO<sub>2</sub> possibilities for application in nanoscale microelectronics », *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 8, n° 3, p. 1238–1242, 2006.
- [3] S. Callard, B. Masenelli, A. Gagnaire, et J. Joseph, « Dielectric film deposition for optical applications », *Vide-Sci. Tech. Appl.*, vol. 54, n° 291, p. 58, 1999.
- [4] K. Wörhoff, A. Driessen, P. V. Lambeck, L. T. H. Hilderink, P. W. C. Linders, et T. J. Popma, « Plasma enhanced chemical vapor deposition silicon oxynitride optimized for application in integrated optics », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 74, n° 1, p. 9–12, 1999.
- [5] K. Wörhoff, L. T. H. Hilderink, A. Driessen, et P. V. Lambeck, « Silicon Oxynitride A Versatile Material for Integrated Optics Applications », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n° 8, p. F85–F91, 2002.
- [6] J. Weber, H. Bartzsch, et P. Frach, « Sputter deposition of silicon oxynitride gradient and multilayer coatings », *Appl. Opt.*, vol. 47, n° 13, p. C288–C292, 2008.
- [7] F. Adar, K. H. Guenther, H. Bach, R. E. Hummel, J. J. Burke, H. K. Pulker, C. K. Carniglia, D. Ristau, et D. R. Schmitt, *Handbook of Optical Properties: Thin Films for Optical Coatings*, CRC Press. USA: Rolf E. Hummel et Karl H. Guenther, 1995.
- [8] A. T. Lopes et M. N. P. Carreño, « Membranes of SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> with 3D topography formed by PECVD for MEMS applications », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 338–340, p. 788–792, 2004.
- [9] W. A. de Groot, J. R. Webster, D. Felnhofer, et E. P. Gusev, « Review of Device and Reliability Physics of Dielectrics in Electrostatically Driven MEMS Devices », *Ieee Trans. Device Mater. Reliab.*, vol. 9, n° 2, p. 190–202, 2009.
- [10] J. Boudaden, P. Oelhafen, A. Schüler, C. Roecker, et J.-L. Scartezzini, « Multilayered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> coatings for glazed colored solar thermal collectors », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 89, n° 2–3, p. 209–218, nov. 2005.
- [11] M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, A. F. Beloto, et C. A. S. Ramos, « Improvements in anti-reflection coatings for high-efficiency silicon solar cells », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 106, n° 2, p. 117–120, 1998.
- [12] M. Barrera, J. Plá, C. Bocchi, et A. Migliori, « Antireflecting–passivating dielectric films on crystalline silicon solar cells for space applications », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, n° 9, p. 1115–1122, 2008.
- [13] W. R. Grove, « On some anomalous cases of electrical decomposition », *Phil Mag*, p. 203–209, 1853.
- [14] A. W. Wright, « On the production of transparent metallic films by electrical discharge in exhausted tubes », *Am J Sci*, n° 12, p. 49, 1877.
- [15] A. Besnard, « Relations structure – conductivité électrique dans des films de chrome architecturés », thèse, Université de Franche-Comté, 2010.
- [16] P. M. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, Third Edition. United States: Elsevier Inc., 2009.
- [17] C. Manasterski, *La pulvérisation cathodique industrielle*. Université romandes: PPUR presses polytechniques, 2005.
- [18] M. A. Signore, A. Sytchkova, D. Dimaio, A. Cappello, et A. Rizzo, « Deposition of silicon nitride thin films by RF magnetron sputtering : a material and growth process study », *Opt. Mater.*, vol. 34, n° 4, p. 632–638, 2012.

- [19] H. Miyazaki et T. Goto, « SiO<sub>x</sub> films prepared using RF magnetron sputtering with a SiO target », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, n° 4, p. 329-333, 2006.
- [20] N. C. Zoita, V. Braic, M. Danila, A. M. Vlaicu, C. Logofatu, C. E. A. Grigorescu, et M. Braic, « Influence of film thickness on the morphological and electrical properties of epitaxial TiC films deposited by reactive magnetron sputtering on MgO substrates », *J. Cryst. Growth*, vol. 389, p. 92-98, 2014.
- [21] S. Uthanna, B. Schroder, et H. Oechsner, « Preparation and Characterization of Boron Doped a-SiC - H Films by DC-Magnetron Sputtering Technique », *Vacuum*, vol. 42, n° 4, p. 287-290, 1991.
- [22] V. Godinho, M. C. J. de Haro, J. García-López, V. Goossens, H. Terryn, M. P. Delplancke-Ogletree, et A. Fernandez, « SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films with variable refraction index: Microstructural, chemical and mechanical properties », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 14, p. 4548-4553, 2010.
- [23] E. Aubry, S. Weber, A. Billard, et N. Martin, « Silicon oxynitride thin films synthesised by the reactive gas pulsing process using rectangular pulses », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 23, p. 10065-10071, 2011.
- [24] W. D. Sproul, D. J. Christie, et D. C. Carter, « Control of reactive sputtering processes », *Thin Solid Films*, vol. 491, n° 1-2, p. 1-17, 2005.
- [25] F. Rebib, E. Tomasella, J. P. Gaston, C. Eypert, J. Cellier, et M. Jacquet, « Determination of optical properties of a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films by ellipsometric and UV-visible spectroscopies », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 100, n° 8, p. 082033, 2008.
- [26] N. Martin, « Etude des phénomènes d'instabilité en pulvérisation R.F et D.C réactive : approche théorique du procédé multicible pour l'élaboration de multicouches périodiques Ti<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> », thèse, Université de Franche-Comté, 1997.
- [27] C. Petitjean, « Etude de films de Fe-O-N à composition et propriétés optiques et électriques ajustables élaborés par pulvérisation magnétron en conditions réactives », thèse, Université de Franche-Comté, 2007.
- [28] K. Robbie et M. J. Brett, « Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, n° 3, p. 1460-1465, 1997.
- [29] K. Robbie, J. C. Sit, et M. J. Brett, « Advanced techniques for glancing angle deposition », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16, n° 3, p. 1115-1122, 1998.
- [30] N. Martin, K. Robbie, et L. Carpentier, « Architecturer des couches minces par la technique GLAD », *Nanomatériaux Trait. Fonct. Surf.*, p. 23-55, 2008.
- [31] J. M. Nieuwenh et H. Haanstra, « Microfractography of Thin Films », *Philips Tech. Rev.*, vol. 27, n° 3-4, p. 87, 1966.
- [32] A. Besnard, N. Martin, C. Millot, J. Gavaille, et R. Salut, « Effect of sputtering pressure on some properties of chromium thin films obliquely deposited », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 12, p. 012015, 2010.
- [33] R. Tait, T. Smy, et M. Brett, « Modeling and Characterization of Columnar Growth in Evaporated-Films », *Thin Solid Films*, vol. 226, n° 2, p. 196-201, 1993.
- [34] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J. M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, et L. Rebouta, « Reactive sputtering of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coatings by the reactive gas pulsing process. Part II: The role of the duty cycle », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 18, p. 7727-7732, 2007.
- [35] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J. M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, et L. Rebouta, « Reactive sputtering of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coatings by the reactive gas pulsing process. Part III: The particular case of exponential pulses », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 18, p. 7733-7738, 2007.

- [36] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J. M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, et L. Rebouta, « Reactive sputtering of  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  coatings by the reactive gas pulsing process. Part I: Pattern and period of pulses », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 18, p. 7720-7726, 2007.
- [37] C. Petitjean, M. Grafouté, C. Rousselot, et J. F. Pierson, « Reactive gas pulsing process: A method to extend the composition range in sputtered iron oxynitride films », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 19, p. 4825-4829, 2008.
- [38] N. Martin, J. Lintymer, F. Sthal, O. Banakh, H. Dréo, P.-A. Steinmann, M. Fenker, H. Kappl, C. Rousselot, C. Petitjean, M. Grafoute, A. Cavaleiro, N. Parreira, T. Polcar, P. Carvalho, F. Vaz, et L. Rebouta, « Procédé de pulvérisation réactive à signal de commande cyclique et dispositif correspondant », Brevet N° 2905124, 2008.
- [39] « Dektak3030.pdf ». [En ligne]. Disponible sur: <http://mmrc.caltech.edu/Profilometer/Dektak3030.pdf>. [Consulté le: 02-juill-2014].
- [40] R. Swanepoel, « Determining refractive index and thickness of thin films from wavelength measurements only », *JOSA A*, vol. 2, n° 8, p. 1339-1343, 1985.
- [41] R. Swanepoel, « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon », *J Phys E*, vol. 16, 1983.
- [42] « TableCurve 2D by Systat Software: Curve Fitting Made Fast and Easy! ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.sigmaplot.com/products/tablecurve2d/tablecurve2d.php>. [Consulté le: 13-oct-2014].
- [43] N. A. Bakr, A. M. Funde, V. S. Waman, M. M. Kamble, R. R. Hawaldar, D. P. Amalnerkar, S. W. Gosavi, et S. R. Jadkar, « Determination of the optical parameters of a-Si: H thin films deposited by hot wire-chemical vapour deposition technique using transmission spectrum only », *Pramana*, vol. 76, n° 3, p. 519-531, 2011.
- [44] A. Moustaghfir, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. », thèse, UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL, 2004.
- [45] H. Son, Y. J. Lee, S. Jung, K. Jang, J. Kim, J. Cho, J. Heo, B. S. Kim, et J. Yi, « Memory Characteristics of MNOS Capacitors with Various Energy Band Gaps of Silicon Nitride », *Phys Soc*, vol. 54, n° 4, p. 1492-1495, 2008.
- [46] S. Li, S. J. Silvers, et M. S. El-Shall, « Surface oxidation and luminescence properties of weblike agglomeration of silicon nanocrystals produced by a laser vaporization-controlled condensation technique », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 10, p. 1794-1802, 1997.
- [47] J. Tauc, R. Grigorovici, et A. Vancu, « Optical properties and electronic structure of amorphous germanium », *Phys Stat Sol*, vol. 627, n° 15, 1966.
- [48] Kresse, G., Marsman, M., et Furthmüller, J., « VASP the GUIDE written ». Computational Physics, Faculty of Physics, Universität Wien, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria, 2012.
- [49] W. Kohn et L. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. 1133-&, 1965.
- [50] L. Hedin, « New Method for Calculating 1-Particle Greens Function with Application », *Phys. Rev.*, vol. 139, n° 3A, p. A796, 1965.
- [51] M. Shishkin et G. Kresse, « Implementation and performance of the frequency-dependent GW method within the PAW framework », *Phys. Rev. B*, vol. 74, n° 3, p. 035101, 2006.
- [52] M. Shishkin, M. Marsman, et G. Kresse, « Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent GW Calculations with Vertex Corrections », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, n° 24, 2007.
- [53] M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, et F. Bechstedt, « Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 4, p. 045112, 2006.
- [54] A. V. Shaposhnikov, I. P. Petrov, V. A. Gritsenko, et C. W. Kim, « Electronic band structure and effective masses of electrons and holes in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of silicon nitride », *Phys. Solid State*, vol. 49, n° 9, p. 1628-1632, 2007.



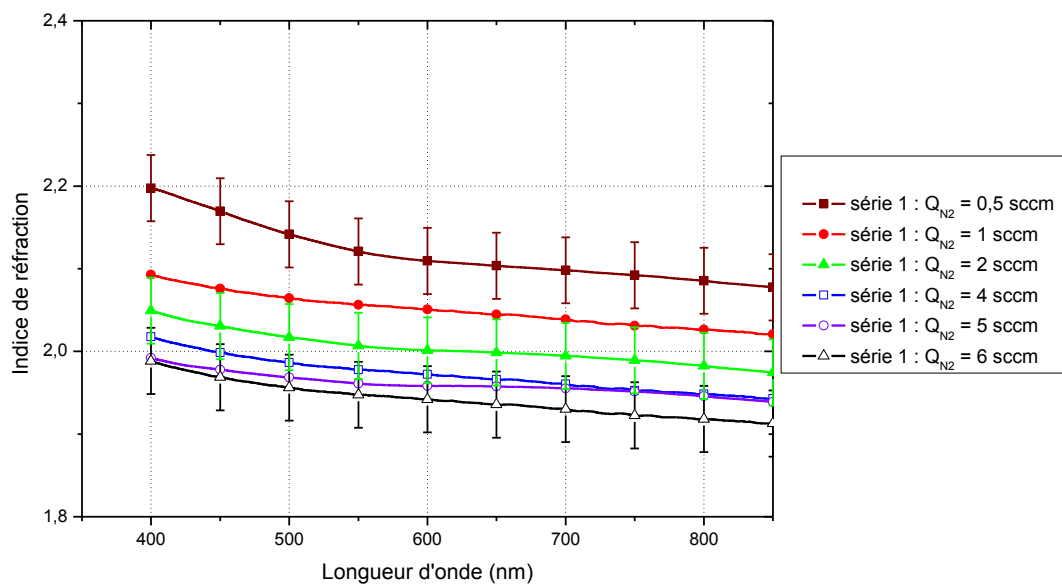
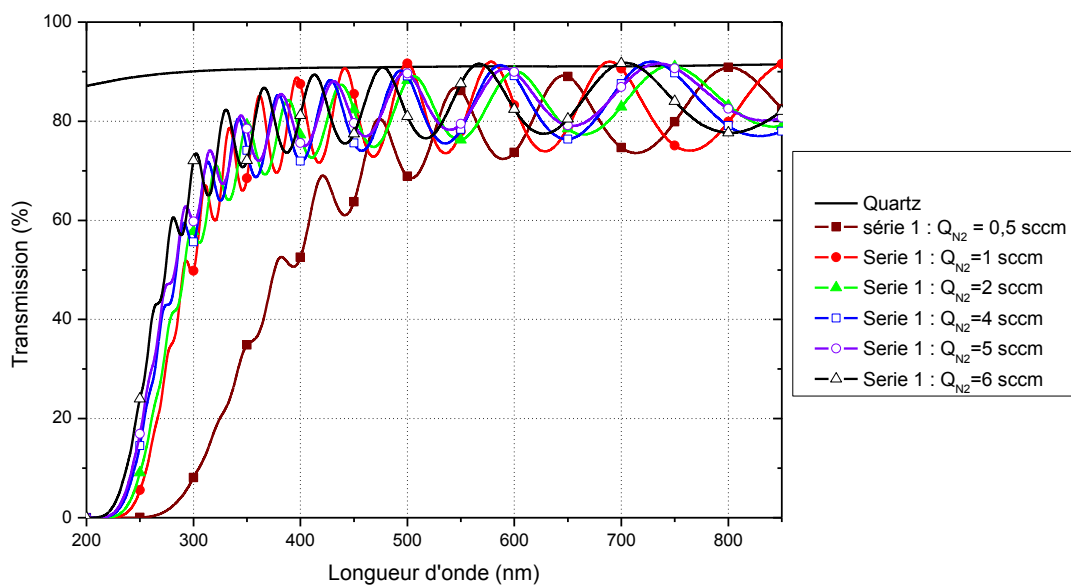
- [55] Y. Le Page et G. Donnay, « Refinement of the crystal structure of low-quartz », *Acta Crystallogr. B*, vol. 32, n° 8, p. 2456-2459, 1976.
- [56] A. F. Wright et M. S. Lehmann, « The structure of quartz at 25 and 590°C determined by neutron diffraction », *J. Solid State Chem.*, vol. 36, n° 3, p. 371-380, 1981.
- [57] « Thin film center : Essential Macleod ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.thinfilmcenter.com/index.html>. [Consulté le: 10-mai-2014].
- [58] A. Macleod, « Optical coatings from design through manufacture ». Thin Film Center Inc 2745 E Via Rotonda Tucson, AZ 85716-5227, 2007.
- [59] F. Abelès, *Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoidales dans les milieux stratifiés: application aux couches minces*. Paris: Masson, 1950.
- [60] H. Deville et F. Wohler, « Erstmalige Erwähnung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  », *Liebigs Ann Chem*, n° 104: 256, 1857.
- [61] V. A. Gritsenko, « Atomic structure of the amorphous nonstoichiometric silicon oxides and nitrides », *Phys.-Uspekhi*, vol. 51, n° 7, p. 699-708, 2008.
- [62] Y.-N. Xu et W. Y. Ching, « Electronic structure and optical properties of  $\alpha$  and  $\beta$  phases of silicon nitride, silicon oxynitride, and with comparison to silicon dioxide », *Phys. Rev. B*, vol. 51, n° 24, p. 17379, 1995.
- [63] A. Mukhopadhyay, S. Datta, et D. Chakraborty, « Hardness of Silicon-Nitride and Sialon », *Ceram. Int.*, vol. 17, n° 2, p. 121-127, 1991.
- [64] S. P. Taguchi et S. Ribeiro, « Silicon nitride oxidation behaviour at 1000 and 1200°C », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 147, n° 3, p. 336-342, 2004.
- [65] M. Vetter, « Surface passivation of silicon by RF magnetron-sputtered silicon nitride films », *Thin Solid Films*, vol. 337, n° 1-2, p. 118-122, 1999.
- [66] C. Ye, Z. Y. Ning, M. G. Shen, H. Wang, et Z. Q. Gan, « Dielectric properties of silicon nitride films deposited by microwave electron cyclotron resonance plasma chemical vapor deposition at low temperature », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n° 3, p. 336-337, 1997.
- [67] A. Piccirillo et A. Gobbi, « Physical-Electrical Properties of Silicon-Nitride Deposited by PECVD on III-V Semiconductors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 12, p. 3910-3917, 1990.
- [68] N. Matsunami, S. Ninad, M. Tazawa, T. Shimura, M. Sataka, et Y. Chimi, « Composition and optical properties of silicon nitride films grown on  $\text{SiO}_2$ -glass and R- $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates by reactive RF magnetron sputtering », *Vacuum*, vol. 82, n° 12, p. 1482-1485, 2008.
- [69] « General Properties of Si, Ge, SiGe,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  », rapport, Virginia Semiconductor, USA, 2002.
- [70] L. Remarche, « Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements antiréfléchissants. », thèse, Université Mentouri de Constantine, 2011.
- [71] V. Aroutiounian, K. Martirosyan, et P. Soukiassian, « Revêtement anti-reflet, en particulier pour cellules solaires, et procede de fabrication de ce revetement », brevet EP1913642 A1, 2008.
- [72] S. J. Patil, K. C. Mohite, A. B. Mandale, M. G. Takwale, et S. A. Gangal, « Characterization of 'ARE' deposited silicon nitride films and their feasibility as antireflection coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, n° 7, p. 2058-2064, 2005.
- [73] G. Xu, P. Jin, M. Tazawa, et K. Yoshimura, « Optical investigation of silicon nitride thin films deposited by rf magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 425, n° 1, p. 196-202, 2003.
- [74] L. Peng, W. Qisui, L. Xi, et Z. Chaocan, « The molar formation enthalpy of nano- $\text{SiO}_2$  with different surface area », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 95, n° 2, p. 667-670, 2009.

- [75] P. A. G. O'Hare, I. Tomaszekiewicz, I. C. M. Beck, et H.-J. Seifert, « Thermodynamics of silicon nitride. I. Standard molar enthalpies of formation  $\Delta_f H^\circ$  at the temperature 298.15 K of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 31, n° 3, p. 303-322, 1999.
- [76] F. Rebib, E. Tomasella, J. P. Gaston, C. Eypert, J. Cellier, et M. Jacquet, « Determination of optical properties of a-SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films by ellipsometric and UV-visible spectroscopies », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 100, n° 8, p. 082033, mars 2008.
- [77] H. R. Philipp, « Optical Properties of Silicon Nitride », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, n° 2, p. 295-300, 1973.
- [78] J. J. Cuomo, S. M. Rossmagel, et H. R. Kaufman, *Handbook of Ion Beam Processing Technology: Principles, Deposition, Film Modification and Synthesis*. Park Ridge, N.J., U.S.A.: William Andrew, 1989.
- [79] K.-W. Seo, H.-S. Shin, J.-H. Lee, K.-B. Chung, et H.-K. Kim, « The effects of thickness on the electrical, optical, structural and morphological properties of Al and Ga co-doped ZnO films grown by linear facing target sputtering », *Vacuum*, vol. 101, p. 250-256, 2014.
- [80] M. S. Selim, M. E. Gouda, M. G. El-Shaarawy, A. M. Salem, et W. A. Abd El-Ghany, « Effect of thickness on optical properties of thermally evaporated SnS films », *Thin Solid Films*, vol. 527, p. 164-169, 2013.
- [81] C. Delerue, G. Allan, et M. Lannoo, « Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon », *Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 15, p. 11024, 1993.
- [82] K. Momma et F. Izumi, « VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 41, n° 3, p. 653-658, 2008.
- [83] R. Klein et S. Biskupič, « Ab initio study of some N<sub>3</sub> radical properties », *Chem Pap.*, vol. 47, p. 143-8, 1993.
- [84] D. A. Dixon, D. Feller, K. O. Christe, W. W. Wilson, A. Vij, V. Vij, H. D. B. Jenkins, R. M. Olson, et M. S. Gordon, « Enthalpies of Formation of Gas-Phase N<sub>3</sub>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>5</sub><sup>+</sup>, and N<sub>5</sub><sup>-</sup> from Ab Initio Molecular Orbital Theory, Stability Predictions for N<sub>5</sub><sup>+</sup>N<sub>3</sub><sup>-</sup> and N<sub>5</sub><sup>+</sup>N<sub>5</sub><sup>-</sup>, and Experimental Evidence for the Instability of N<sub>5</sub><sup>+</sup>N<sub>3</sub><sup>-</sup> », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, n° 3, p. 834-843, 2004.
- [85] C. S. Jamieson et R. I. Kaiser, « Isotopic study of the formation of the azide radical (N<sub>3</sub>) », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 440, n° 1-3, p. 98-104, 2007.
- [86] R. L. DeKock et H. B. Gray, *Chemical Structure and Bonding*. Sausalito: University Science Books, 1989.
- [87] Y. M. Lee, W. S. Yun, S. C. Hong, et M.-C. Jung, « The trapping of N<sub>2</sub> molecules and the reduction in its bonding length in Ge(001) due to N<sub>2</sub><sup>+</sup> ion implantation », *J. Appl. Phys.*, vol. 109, n° 12, p. 124316, 2011.
- [88] A.-M. Zhu, Q. Sun, J.-H. Niu, Y. Xu, et Z.-M. Song, « Conversion of NO in NO/N<sub>2</sub>, NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> and NO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Systems by Dielectric Barrier Discharge Plasmas », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 25, n° 4, p. 371-386, 2005.
- [89] S.-Y. Hyun, C. Park, et K.-S. Chang, « Rate Parameters for Electronic Excitation of Diatomic Molecules: NO Radiation », *J. Thermophys. Heat Transf.*, vol. 23, n° 4, p. 641-650, 2009.
- [90] R. Li et R. E. Continetti, « Studies of the Excited State Dynamics of N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Dissociative Photodetachment of N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> », *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, n° 7, p. 1183-1189, 2002.
- [91] D. W. Arnold et D. M. Neumark, « Study of N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by photoelectron spectroscopy of N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup> », *J. Chem. Phys.*, vol. 102, n° 18, p. 7035-7045, 1995.
- [92] V. A. Gritsenko, Y. N. Novikov, A. V. Shaposhnikov, et Y. N. Morokov, « Numerical simulation of intrinsic defects in SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> », *Semiconductors*, vol. 35, n° 9, p. 997-1005, 2001.
- [93] Y. Maneglia, « Analyse en profondeur des défauts de l'interface Si-SiO<sub>2</sub> par la technique du pompage de charges », thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 1998.

- [94] B. Díaz, J. A. Rodríguez, M. Riera, A. Llobera, C. Domínguez, et J. Tutor, « Optical properties of silicon rich silicon oxides obtained by PECVD », *Microelectron. J.*, vol. 35, n° 1, p. 65-67, 2004.
- [95] J.-Q. Xi, J. K. Kim, et E. F. Schubert, « Silica Nanorod-Array Films with Very Low Refractive Indices », *Nano Lett.*, vol. 5, n° 7, p. 1385-1387, juill. 2005.
- [96] J. Q. Xi, J. K. Kim, et E. F. Schubert, « Low-Refractive-Index Films: A New Class of Optical Materials », *IEEE LEOS Newsl. Dec. 2005*, 2005.
- [97] I. H. Malitson, « Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica », *JOSA*, vol. 55, n° 10, p. 1205-1208, 1965.
- [98] E. Pelletier, « La réalisation des traitements optiques de surface ». [En ligne]. Disponible sur: [http://www.bibsciences.org/bibsup/opt-coll/pub/3/pdf/11t3p411\\_I.pdf](http://www.bibsciences.org/bibsup/opt-coll/pub/3/pdf/11t3p411_I.pdf). [Consulté le: 05-juin-2014].
- [99] S. Chattopadhyay, Y. F. Huang, Y. J. Jen, A. Ganguly, K. H. Chen, et L. C. Chen, « Anti-reflecting and photonic nanostructures », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 69, n° 1-3, p. 1-35, 2010.
- [100] J. Li, Y. Lu, P. Lan, X. Zhang, W. Xu, R. Tan, W. Song, et K.-L. Choy, « Design, preparation, and durability of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> double-layer antireflective coatings in crystalline silicon solar modules », *Sol. Energy*, vol. 89, p. 134-142, 2013.
- [101] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, G. Teschner, et A. Zmelty, « Large-scale antireflective coatings on glass produced by reactive magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 98, n° 1, p. 1460-1466, 1998.
- [102] N. De Vietro, L. Belforte, V. G. Lambertini, et F. Fracassi, « Low pressure plasma modified polycarbonate: A transparent, low reflective and scratch resistant material for automotive applications », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, p. 698-703, 2014.
- [103] J.-Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu, et J. A. Smart, « Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection », *Nat. Photonics*, vol. 1, n° 3, p. 176-179, mars 2007.
- [104] M. F. Weber, C. A. Stover, L. R. Gilbert, T. J. Nevitt, et A. J. Ouderkirk, « Giant Birefringent Optics in Multilayer Polymer Mirrors », *Science*, vol. 287, n° 5462, p. 2451-2456, 2000.
- [105] V. V. Medvedev, A. J. R. van den Boogaard, R. van der Meer, A. E. Yakshin, E. Louis, V. M. Krivtsun, et F. Bijkerk, « Infrared diffractive filtering for extreme ultraviolet multilayer Bragg reflectors », *Opt. Express*, vol. 21, n° 14, p. 16964, 2013.
- [106] I. Weaver, C. L. S. Lewis, A. G. MacPhee, P. J. Warwick, R. Jordan, et J. G. Lunney, « PLD fabrication of a soft X-ray multilayer mirror and LPP reflectance test », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 127-129, p. 915-921, 1998.
- [107] L. Pinard et J. M. Mackowski, « Optical losses of multilayer stacks synthesized with silicon oxynitride by r.f. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 333, n° 1-2, p. 126-133, 1998.
- [108] J. A. Hageman, R. Wehrens, H. A. van Sprang, et L. M. C. Buydens, « Hybrid genetic algorithm-tabu search approach for optimising multilayer optical coatings », *Anal. Chim. Acta*, vol. 490, n° 1-2, p. 211-222, 2003.
- [109] X. Liu, X. Cai, J. Qiao 1, J. Mao, et N. Jiang 1, « The design of ZnS/Ag/ZnS transparent conductive multilayer films », *Thin Solid Films*, vol. 441, n° 1-2, p. 200-206, 2003.
- [110] C. Sabah et S. Uckun, « Multilayer system of Lorentz/Drude type metamaterials with dielectric slabs and its application to electromagnetic filters », *Prog. Electromagn. Res.*, vol. 91, p. 349-364, 2009.
- [111] M. Y. Tan, J. T. Zhu, L. Y. Chen, Z. S. Wang, K. Le Guen, P. Jonnard, A. Giglia, N. Mahne, et S. Nannarone, « Molybdenum-silicon aperiodic multilayer broadband polarizer for 13-

- 30 nm wavelength range », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 654, n° 1, p. 588-591, 2011.
- [112] V. G. Syromyatnikov, A. Menelle, Z. N. Soroko, et A. F. Schebetov, « Neutron double multilayer monochromator-polarizer Co/Ti », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 248, n° 1-4, p. 355-357, 1998.
- [113] E. K. Ejigu et B. M. Lacquet, « Sensitivity versus polarisation in multilayer optical thin film design », *South Afr. J. Sci.*, vol. 108, n° 7-8, p. 78-82, 2012.
- [114] « Traitement des lentilles | ZEISS France ». [En ligne]. Disponible sur: [http://www.zeiss.fr/sports-optics/fr\\_fr/chasse/l-experience/competences/traitement-des-lentilles.html](http://www.zeiss.fr/sports-optics/fr_fr/chasse/l-experience/competences/traitement-des-lentilles.html). [Consulté le: 13-oct-2014].
- [115] F. Guillemot, « Couches poreuses de silice structurées par des latex: structure, propriétés mécaniques et applications optiques », thèse, Ecole Polytechnique de Paris, 2010.
- [116] W. Southwell, « Gradient-Index Anti-Reflection Coatings », *Opt. Lett.*, vol. 8, n° 11, p. 584-586, 1983.
- [117] U. Schulz, U. B. Schallenberg, et N. Kaiser, « Antireflection coating design for plastic optics », *Appl. Opt.*, vol. 41, n° 16, p. 3107-3110, 2002.
- [118] M. Cid, N. Stem, C. Brunetti, A. F. Beloto, et C. A. S. Ramos, « Improvements in anti-reflection coatings for high-efficiency silicon solar cells », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 106, n° 2, p. 117-120, 1998.
- [119] H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach, et K. Goedicke, « Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 180-181, p. 616-620, 2004.
- [120] A. D. Rakić, « Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminum », *Appl. Opt.*, vol. 34, n° 22, p. 4755-4767, 1995.
- [121] « RefractiveIndex.INFO ». [En ligne]. Disponible sur: <http://refractiveindex.info/>. [Consulté le: 12-sept-2014].

## ANNEXE 1 :



Annexe 1 : Spectres de transmission mesurés et indices de réfraction calculés de la série 1 en fonction de la longueur d'onde.

## ANNEXE 2 :

Calcul de la loi des mélanges :

$$\begin{cases} x + y = 1 \\ \frac{V_{SiO_2} + V_{Si_3N_4}}{V_{total}} = 1 \end{cases} \quad \text{Soit} \quad \begin{cases} x = \frac{V_{SiO_2}}{V_{total}} \\ y = \frac{V_{Si_3N_4}}{V_{total}} \end{cases}$$

$V_{SiO_2}$  : volume du  $SiO_2$  dans l'échantillon ( $cm^{-3}$ )

$V_{Si_3N_4}$  : volume du  $Si_3N_4$  dans l'échantillon ( $cm^{-3}$ )

$V_{total}$  : volume totale de l'échantillon ( $cm^{-3}$ )

$$\rho = \frac{N \times M}{V} \quad \Rightarrow \quad N = \frac{\rho \times V}{M} \quad n_a(X) = n_a \times \frac{\rho \times V}{M} \times N_A$$

$\rho$  : masse volumique ( $g.cm^{-3}$ )

$N$  : nombre de moles

$M$  : masse molaire ( $g.mol^{-1}$ )

$V$  : volume ( $cm^{-3}$ )

$n_a(X)$ : nombre d'atomes a dans le volume X

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6,022 \ 141 \ 29 \times 10^{23} \ mol^{-1}$ )

Donc pour le  $SiO_2$  :

Nombre d'atomes du $SiO_2$ dans le volume $V_{SiO_2}$	
$n_{SiO_2}(SiO_2) = 3 \times \frac{\rho_{SiO_2} \times V_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \times N_A$	
Nombre d'atomes de silicium venant du composé $SiO_2$ dans $V_{SiO_2}$	Nombre d'atomes d'oxygène venant du composé $SiO_2$ dans $V_{SiO_2}$
$n_{Si}(SiO_2) = \frac{\rho_{SiO_2} \times V_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \times N_A$	$n_O(SiO_2) = 2 \times \frac{\rho_{SiO_2} \times V_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \times N_A$

Et pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4$  :

Nombre d'atomes du $\text{Si}_3\text{N}_4$ dans le volume $V_{\text{Si}_3\text{N}_4}$	
$n_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\text{Si}_3\text{N}_4) = 7 \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} \times V_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \times N_A$	
Nombre d'atomes de silicium venant du composé $\text{Si}_3\text{N}_4$ dans $V_{\text{Si}_3\text{N}_4}$	Nombre d'atomes d'azote venant du composé $\text{Si}_3\text{N}_4$ dans $V_{\text{Si}_3\text{N}_4}$
$n_{\text{Si}}(\text{Si}_3\text{N}_4) = 3 \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} \times V_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \times N_A$	$n_{\text{N}}(\text{Si}_3\text{N}_4) = 4 \times \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} \times V_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \times N_A$

Au final, dans le composé  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  :

$$[\% \text{ at. Si}] = \frac{n_{\text{Si}}(\text{SiO}_2) + n_{\text{Si}}(\text{Si}_3\text{N}_4)}{n_{\text{SiO}_2}(\text{SiO}_2) + n_{\text{Si}_3\text{N}_4}(\text{Si}_3\text{N}_4)}$$

d'où

$$[\% \text{ at. Si}] = \frac{\frac{1}{V_{\text{total}}} \left[ \frac{\rho_{\text{SiO}_2} \times V_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + 3 \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} \times V_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \right] \times N_A}{\frac{1}{V_{\text{total}}} \left[ 3 \frac{\rho_{\text{SiO}_2} \times V_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + 7 \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} \times V_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \right] \times N_A}$$

soit

$$[\% \text{ at. Si}] = \frac{x \times \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + y \times 3 \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}}{x \times 3 \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + y \times 7 \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}}$$

De la même manière, on calcule  $[\% \text{ at. N}]$  et  $[\% \text{ at. O}]$  :

$$[\% \text{ at. N}] = \frac{y \times 4 \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}}{x \times 3 \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + y \times 7 \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}}$$

$$[\% \text{ at. O}] = \frac{x \times 2 \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}}{x \times 3 \frac{\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} + y \times 7 \frac{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}}}$$

## Résumé

Le but de ce travail de recherche a été d'une part, de contrôler le procédé d'élaboration de couches minces d'oxynitrures de silicium par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible de silicium ; et d'autre part, de déterminer les caractéristiques structurales et optiques de ces couches minces pour réaliser des multicouches à propriétés antireflets dans le visible. Des films de  $\text{SiN}_y$  et  $\text{SiO}_x$  ont été élaborés et étudiés selon trois procédés de pulvérisation cathodique réactive. Le gaz réactif a été introduit soit en continu (procédé convention : CP), soit périodiquement selon un créneau exponentiel (procédé RGPP). Le troisième procédé de pulvérisation repose sur l'orientation du substrat dans l'espace tandis que la source de vapeur reste fixe (technique GLAD). Les analyses par spectroscopie d'électrons et par microscopie électronique ont permis de déterminer la composition chimique et la morphologie des films. Les caractéristiques optiques ont été déterminées par spectroscopie UV-visible-PIR. De plus, des simulations numériques sur les propriétés fondamentales des structures du nitrure et de l'oxyde de silicium ont été effectuées pour essayer de mieux appréhender les comportements optiques de ces films. Au final, ces travaux ont permis l'élaboration et l'étude d'empilements multicouches  $\text{SiN}_y/\text{SiO}_x$  à propriétés antireflets dans les longueurs d'onde du visible sur différents substrats.

**Mots-clés :** oxynitrures de silicium, couches minces, pulvérisation cathodique réactive RF, RGPP, GLAD, propriétés structurales, propriétés optiques, simulations propriétés optiques, multicouches antireflets.

## Abstract

This work aims at controlling the deposition process of silicon oxynitride thin films by reactive sputtering from a silicon target. It is also focused on some correlations between structural and optical properties of the films in order to produce antireflective multilayers.  $\text{SiN}_y$  and  $\text{SiO}_x$  films are sputter deposited by three different reactive processes. A continuous reactive gas injection (conventional process: CP) or a periodical supply by means of exponential pulses is implemented (RGPP process). The third process is based on a controlled orientation of the substrate (GLAD technique). These films are analyzed by electronic spectroscopy and electronic microscopy for composition and morphology, respectively. The optical properties are determined by UV-Vis-IR spectroscopy. Moreover, theoretical simulations on structural silicon nitride and oxide are performed so as to better understand optical properties of the films. Last but not least, this work leads to the growth and study of  $\text{SiN}_y/\text{SiO}_x$  antireflective multilayers used in the visible range and deposited on different kind of substrates.

**Keywords :** silicon oxynitride, thin films, reactive RF sputtering, RGPP, GLAD, structural properties, optical properties, optical simulations, antireflective multilayers.

